

Geschlossen am 15. December 1895.

1896.

N<sup>o</sup> 1.

**ANNALEN**  
DER  
**PHYSIK UND CHEMIE.**

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

**F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POCCENDORFF.**

**NEUE FOLGE**

**BAND 57. HEFT 1.**

DER GANZEN FOLGE 293. BANDES 1. HEFT

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE VON

**M. PLANCK**

HERAUSGEGEBEN VON

**G. UND E. WIEDEMANN.**

MIT ZWEI TAFELN.



LEIPZIG, 1896.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.  
(ARTHUR MEINER.)

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.

# Inhalt.

	Seite
1. M. Planck. Absorption und Emission electrischer Wellen durch Resonanz . . . . .	1
2. E. Cohn und P. Zeeman. Beobachtungen über Ausbreitung electrischer Wellen im Wasser . . . . .	15
3. J. Elster und H. Geitel. Ueber die angebliche Zerstreuung positiver Electricität durch Licht . . . . .	24
4. V. v. Lang. Beobachtungen über die Widerstandsänderung des Contactes zweier Leiter durch electrische Bestrahlung . . . . .	34
5. L. Boltzmann. Ein Wort der Mathematik an die Energetik . . . . .	39
6. M. Planck. Gegen die neuere Energetik . . . . .	72
7. C. Kellner. Ueber die Absorption von Säure und Alkali aus Lösungen durch Platinmohr . . . . .	79
8. J. Woelfer. Die Siedepunktserhöhung von einigen aethyl- und methylalkoholischen Salzlösungen . . . . .	91
9. P. Glan. Theoretische Untersuchungen über elastische Körper . . . . .	112
10. A. Abt. Magnetisches Verhalten des Pyrrhotits . . . . .	139
11. G. Jaumann. Longitudinales Licht . . . . .	147
12. L. Arons. Ueber den electrischen Lichtbogen . . . . .	185
13. L. Arons. Ueber die Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen . . . . .	201

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

- 1) Die Manuscripte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
- 2) die Zeichnungen in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
- 3) Citate am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
- 4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten Sonderabdrücke gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.



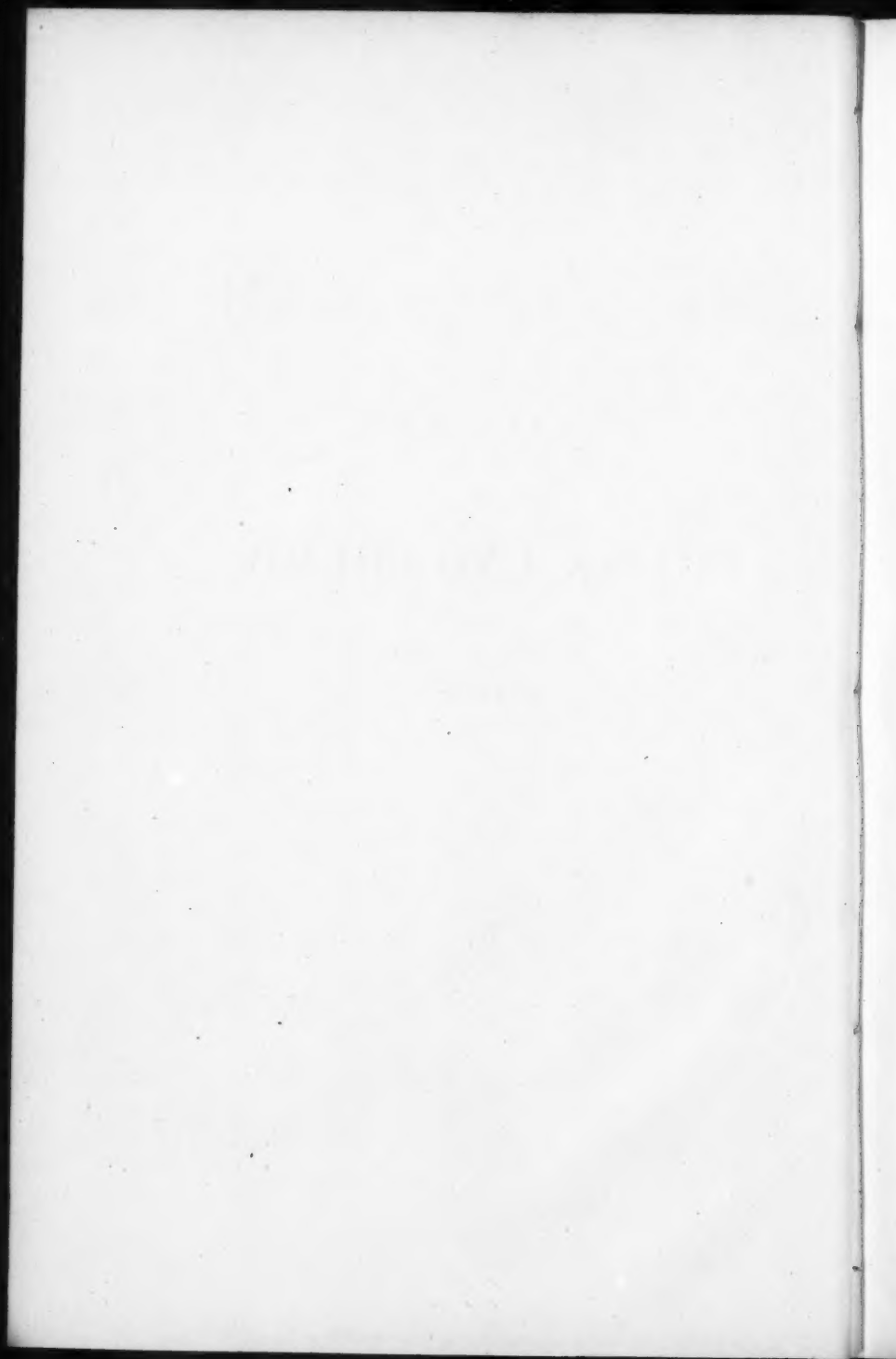




ANNALEN  
DER  
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND 57.



**ANNALEN**  
DER 1897  
**PHYSIK UND CHEMIE.**

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

**NEUE FOLGE.**

**BAND 57.**

DER GANZEN FOLGE 298. BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE VON

**M. PLANCK.**

HERAUSGEGEBEN VON

**G. UND E. WIEDEMANN.**

NEBST VIER FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1896.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

1771

# PHYSIK UND CHEMIE

von J. J. BERKELEY, in der Vorrede.

VERLAG VON

W. F. BERKELEY

in der Vorrede.

VERLAG VON

W. F. BERKELEY, in der Vorrede.

VERLAG VON

W. F. BERKELEY

in der Vorrede.



VERLAG VON

W. F. BERKELEY, in der Vorrede.

VERLAG VON



# Inhalt.

Neue Folge. Band 57.

## Erstes Heft.

	Seite
1. M. Planck. Absorption und Emission electrischer Wellen durch Resonanz . . . . .	1
2. E. Cohn und P. Zeeman. Beobachtungen über Ausbreitung electrischer Wellen im Wasser . . . . .	15
3. J. Elster und H. Geitel. Ueber die angebliche Zerstreuung positiver Electricität durch Licht . . . . .	24
4. V. v. Lang. Beobachtungen über die Widerstandsänderung des Contactes zweier Leiter durch electrische Bestrahlung . .	34
5. L. Boltzmann. Ein Wort der Mathematik an die Energetik	39
6. M. Planck. Gegen die neuere Energetik . . . . .	72
7. C. Kellner. Ueber die Absorption von Säure und Alkali aus Lösungen von Platinmohr. . . . .	79
8. J. Woelfer. Die Siedepunkterhöhung von einigen aethyl- und methylalkoholischen Salzlösungen . . . . .	91
9. P. Glan. Theoretische Untersuchungen über elastische Körper	112
10. A. Abt. Magnetisches Verhalten des Pyrrhotits . . . . .	135
11. G. Jaumann. Longitudinales Licht. . . . .	147
12. L. Arons. Ueber den electrischen Lichtbogen . . . . .	185
13. L. Arons. Ueber die Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen . . . . .	201

*Geschlossen am 15. December 1895.*

## Zweites Heft.

	Seite
1. W. Nernst. Ueber Methoden zur Bestimmung der Dielectricitätsconstanten. . . . .	209
2. J. F. Smale. Ueber eine Abänderung des electromotorischen Verfahrens zur Bestimmung der Dielectricitätsconstanten. . .	215
3. P. Drude. Ueber den Begriff des dielectrischen Widerstandes	223
4. Th. Des Coudres. Messungen der electromotorischen Kraft Colley'scher Gravitationselemente. . . . .	232
5. M. Wien. Ueber einen Apparat zum Variiren der Selbst-induction . . . . .	249
6. E. T. Jones. Ueber magnetische Tragkraft. . . . .	258
7. H. Nagaoka. Zur Aussenwirkung gleichförmig magnetisirter Rotationsellipsoide . . . . .	275
8. R. Reiff. Neue Deutung der magnetischen Drehung der Polarisationssebene . . . . .	281
9. A. D. Cole. Ueber den Brechungsexponenten und das Reflexionsvermögen von Wasser und Alkohol für electricische Wellen	290
10. M. Toepler. Zur Gas- und Dampfdichtenbestimmung mittels der Drucklibelle . . . . .	311
11. A. Toepler. Bemerkung zu meinem Aufsätze über barometrische Temperaturmessung . . . . .	324
12. C. Linde. Erzielung niedrigster Temperaturen. Gasverflüssigung	328
13. C. Dieterici. Notiz über die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur . . . . .	333
14. R. König. Die Wellensirene . . . . .	339
15. H. Haga. Eine Aufstellungsweise des Rowland'schen Concav-gitters . . . . .	389
16. B. Walter. Ueber die Brechungsexponenten des festen Fuchsins	394
17. F. Roever. Studium über die electricische Endosmose von Gerbsäurelösungen durch thierische Häute. . . . .	397

*Geschlossen am 15. Januar 1896.*

## Drittes Heft.

1. J. Elster und H. Geitel. Ueber den Einfluss des Lichtes auf die Form der Entladung einer Influenzmaschine . . . .	401
2. E. Aschkinass. Zur Widerstandsänderung durch electricische Bestrahlung . . . . .	408

	Seite
3. J. v. Geitler. Schwingungsvorgang in complicirten Erregern Hertz'scher Wellen. II. Mittheilung . . . . .	412
4. V. v. Lang. Interferenzversuche mit electrischen Wellen . .	430
5. H. Pflaum. Ueber einen Crookes'schen Apparat . . . . .	443
6. E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Fluorescenz des Natrium- und Kaliumdampfes und Bedeutung dieser Thatsache für die Astrophysik . . . . .	447
7. E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Entladungserscheinungen in verdünnten Metalldämpfen . . . . .	454
8. L. Zehnder. Eine allgemeine Gedächtnissregel für Richtungsbestimmungen im electromagnetischen Felde . . . . .	459
9. W. Holtz. Ein älteres Analogon zu den Röntgen'schen Strahlungsversuchen . . . . .	462
10. P. Beck. Theorie des remanenten Magnetismus von Föppl	464
11. F. v. Hefner-Alteneck. Apparat zur Beobachtung und Demonstration kleiner Luftdruckschwankungen („Variometer“) . .	468
12. M. Toepler. Ueber Beobachtungen von Windwogen . . . .	472
13. E. Zermelo. Ueber einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie . . . . .	485
14. E. H. Loomis. Ueber den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen . . . . .	495
15. E. H. Loomis. Besprechung einiger Einwände, die gegen meine Methode der Bestimmung des Gefrierpunktes verdünnter Lösungen erhoben wurden . . . . .	521
16. F. Schütt. Innerer Bau und optisches Verhalten der Lippmann'schen Photographien in natürlichen Farben . . . . .	533
17. R. König. Zur Frage über den Einfluss der Phasendifferenz der harmonischen Töne auf die Klangfarbe . . . . .	555
18. F. Wittenbauer. Theorie der Schubspannungen und der spannungslosen Geraden . . . . .	567

*Geschlossen am 25. Februar 1896.*

**Viertes Heft.**

1. D. W. Murphy. Methode zur Prüfung der Fresnel'schen Formeln in ihrer Abhängigkeit vom Einfallswinkel und der Farbe des Lichtes . . . . .	593
2. P. Glan. Theoretische Untersuchungen über elastische Körper und Licht . . . . .	604

	Seite
3. D. A. Goldhammer. Einige Bemerkungen über die Natur der X-Strahlen . . . . .	635
4. R. Zsigmondy. Ueber die Absorption der strahlenden Wärme durch Flüssigkeiten . . . . .	639
5. G. Helm. Zur Energetik . . . . .	646
6. C. Stumpf. Ueber die Ermittlung von Obertönen . . . . .	660
7. C. Christiansen. Experimentaluntersuchungen über den Ursprung der Berührungselectricität . . . . .	682
8. Ad. Heydweiller. Ueber die Verwendung des Telephons zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten . . . . .	694
9. H. Luggin. Zwei weitere Versuche über die Polarisirung dünner Metallmembranen. Eine Entgegnung gegen Hrn. Arons	700
10. F. Streintz. Polarisirung und Widerstand einer galvanischen Zelle . . . . .	711
11. K. Domalip und F. Koláček. Studien über electricische Resonanz . . . . .	731
12. O. Grotrian. Die Eisenkugel im homogenen Magnetfelde. Experimentaluntersuchung . . . . .	751
13. L. Boltzmann. Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo . . . . .	773
14. K. L. Schaefer. Versuche über die Abnahme der Schallstärke mit der Entfernung . . . . .	785

*Geschlossen am 15. März 1896.*

## Nachweis zu den Figurentafeln.

- Taf. I. Kellner Fig. 1—3.  
 „ II. J. Woelfer Fig. 1—4. — A. Abt Fig. 5.  
 „ III. M. Toepler Fig. 1—8.  
 „ IV. E. H. Loomis Fig. 1—8.

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 57.

---

**1. *Absorption und Emission electrischer Wellen durch Resonanz; von Max Planck.***

(Aus den Sitzungsberichten der k. preuss. Akad. der Wissensch. zu Berlin, phys.-math. Klasse vom 21. März 1895; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

---

§ 1. Wenn eine irgendwie erregte, im Luftraum fortschreitende electromagnetische Welle von bestimmter Periode auf einen secundären Leiter trifft, dessen Eigenperiode nahezu übereinstimmt mit derjenigen der primären Welle, so wird derselbe durch Resonanz zu electrischen Schwingungen angeregt werden, um so lebhafter, je weniger sich die Perioden unterscheiden. Dadurch wird der secundäre Leiter nothwendig der Ursprung einer besonderen secundären Welle, welche im umgebenden Luftraum mit der primären Welle zusammentrifft und so zu Erscheinungen Anlass giebt, die von denjenigen verschieden sind, welche die primäre Welle allein darbieten würde. Die Amplitude dieser Secundärschwingung, sowie deren Rückwirkung auf die primäre Welle soll im Folgenden untersucht und für einige typische Fälle berechnet werden.

Im Allgemeinen zerfällt der ganze Vorgang des Mitschwingens in drei aufeinanderfolgende Epochen: das Anschwellen, den stationären Zustand, und das Abklingen, wenn die erregende Welle verschwindet. In der ersten Epoche wird dem secundären Leiter die zum Mitschwingen erforderliche Energie durch die primäre Welle zugeführt, er nimmt also strahlende Energie auf. In der zweiten Epoche ist der electromagnetische Zustand des secundären Leiters periodisch, er nimmt also von Aussen im Ganzen nur so viel strahlende Energie auf, als er zum Ersatze für den fortwährenden Energieverlust durch die Joule'sche Wärme bedarf. In der dritten Epoche endlich verliert er seine electromagnetische Energie wieder, indem er sie theils durch Strahlung emittirt, theils in Joule'sche Wärme verwandelt.

Um einen festen Anhalt für die Betrachtung des allgemeinen Falles zu gewinnen, untersuchen wir zunächst einen besonders einfachen Fall, nämlich den stationären Zustand eines durch irgend eine periodische primäre Welle zu linearen elektrischen Schwingungen angeregten secundären Leiters. Wenn auch die Herstellung ungedämpfter Wellen in der Natur nur in sehr roher Annäherung möglich ist, so wird immerhin eine Reihe wesentlicher Eigenschaften der stationären Resonanz auch bei den wirklich herstellbaren Wellen zu beobachten sein. Eine andere, ebenfalls nur angenähert, aber schon viel eher in der Natur erfüllte Vereinfachung, die wir einführen wollen, ist die, dass die im secundären Leiter entwickelte Joule'sche Wärme verschwindend klein ist gegenüber der gleichzeitig von ihm ausgestrahlten Energie. Dann nimmt der secundäre Leiter im stationären Zustand des Mitschwingens im Ganzen gar keine strahlende Energie von Aussen auf, d. h. es wird die Energiemenge, die er vermöge seiner Schwingung nach Aussen emittirt, immer gerade ersetzt durch Absorption strahlender Energie von der primären Welle. Der Betrag dieser Emission und Absorption ist aus den allgemeinen Maxwell'schen Gleichungen des electromagnetischen Feldes genau zu ermitteln.

Betrachten wir zunächst eine einzelne isolirte periodische lineare Schwingung, vorläufig noch ohne Rücksicht auf die zu ihrer Aufrechterhaltung nothwendige Energiezufuhr. Die Gleichungen, welche den Zustand des electromagnetischen Feldes ringsherum, mit Ausschluss eines kleinen, das Schwingungscentrum enthaltenden Raumes, bedingen, sind vollständig von H. Hertz<sup>1)</sup> angegeben worden.

Bezeichnet nämlich  $t$  die Zeit,  $r$  die Entfernung eines Punktes des Feldes vom Schwingungscentrum,  $xyz$  seine Coordinaten im rechtwinkligen Maxwell'schen Coordinatensystem mit dem Schwingungscentrum als Anfangspunkt,  $c$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen,  $\tau$  die Zeit einer ganzen Schwingung,  $\lambda = c\tau$  die Wellenlänge,  $\alpha$  eine positive Constante,  $\delta$  eine andere Constante, und setzt man:

$$(1) \quad F = \frac{\alpha}{r} \sin \Theta \quad \Theta = 2\pi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{r}{\lambda}\right) + \delta$$

1) H. Hertz, Wied. Ann. 36. p. 1. 1889.



so sind, falls die Richtung der linearen Schwingung zur Z-Axe genommen wird, die Componenten der elektrischen Kraft:

$$(2) \quad \begin{cases} X = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial z} \\ Y = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial z} \\ Z = \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} = -\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \end{cases}$$

und die Componenten der magnetischen Kraft:

$$(3) \quad \begin{cases} L = \frac{1}{c} \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial t} \\ M = -\frac{1}{c} \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial t} \\ N = 0 \end{cases}$$

Hierbei strömt nach dem Poynting'schen Satze durch irgend ein Flächenelement  $d\sigma$  des Feldes in der Richtung seiner Normalen  $\nu$  in der Zeit  $dt$  die Energiemenge:

$$(4) \quad \frac{c}{4\pi} d\sigma dt \{ (YN - ZM) \cos \nu x + (ZL - XN) \cos \nu y \\ + (XM - YL) \cos \nu z \}$$

woraus sich durch Integration über die Zeit  $\tau$  und über eine beliebige geschlossene um das Schwingungscentrum gelegte Fläche die in der Zeit einer Schwingung ausgestrahlte Energie ergibt. Hertz hat zur Vereinfachung der Rechnung eine Kugel mit dem Schwingungscentrum als Mittelpunkt und mit einem im Verhältniss zur Wellenlänge grossen Radius genommen und so für diese Emission gefunden:

$$(5) \quad \frac{16 \pi^4}{3 \lambda^3} \alpha^2$$

Zur Aufrechterhaltung des periodischen Vorganges bedarf also das Schwingungscentrum der Zufuhr von fremder Energie in dem angegebenen Betrage.

Nun betrachten wir ganz die nämliche, von jetzt ab als secundär zu bezeichnende Schwingung, nehmen aber ausserdem an, dass eine irgendwo erregte primäre Welle von der nämlichen Periode  $\tau$  über das Schwingungscentrum und das umgebende Feld hinwegstreicht. Ihre Kräftecomponenten seien  $X' Y' Z' L' M' N'$ ; dieselben brauchen im Uebrigen keine wei-

teren Bedingungen zu erfüllen, als dass sie überall ausserhalb der primären Erreger endlich und stetig sind und den Maxwell'schen Gleichungen für den Luftraum Genüge leisten. Dann stellen auch die Summen:

$$X' + X, Y' + Y, Z' + Z, L' + L, M' + M, N' + N$$

einen im Luftraum möglichen electromagnetischen Vorgang dar, der auch in Wirklichkeit eintreten wird, sobald die entsprechenden Grenzbedingungen erfüllt sind.

Berechnen wir nun für diesen Vorgang die Energie, welche in der Zeit  $\tau$  durch eine die secundäre Schwingung umschliessende, die primären Erreger aber ausschliessende, im Uebrigen beliebige Fläche nach Aussen strömt. Dieselbe ist natürlich unabhängig von dem specielleren Verlauf der Fläche, und er giebt sich wieder durch Integration des Ausdrucks (4), wenn man darin statt  $X$  den Werth  $X' + X$ , und ebenso für jede andere Kraftcomponente die entsprechende Summe einsetzt. Man sieht daraus, dass die nun aus jener geschlossenen Fläche in der Zeit  $\tau$  ausströmende Energie im Allgemeinen nicht mehr den früheren Werth (5) hat, sondern in drei Theile zerfällt:

$$(6) \quad E_1 + E_2 + E_3$$

entsprechend der Zerlegung des Ausdrucks

$$(Y' + Y) (N' + N) - (Z' (Z + (M' + M)$$

in die drei Theile:

$$(Y' N' - Z' M') + (Y N - Z M) + (Y' N + Y N' - Z' M - Z M')$$

und ebenso für die beiden anderen in (4) enthaltenen Glieder. Der erste Theil der in der Zeit einer Schwingung ausströmenden Energie:  $E_1$  entspricht dem Fall, dass die primäre Schwingung ganz allein im Raume besteht, es ist also:

$$(7) \quad E_1 = 0$$

weil die primären Erreger alle ausserhalb des von der Fläche umschlossenen Raumes liegen.

Der zweite Theil  $E_2$  entspricht dem Falle, dass die secundäre Schwingung ganz allein im Raume vorhanden ist; er hat also den durch (5) angegebenen Werth. Doch empfiehlt es sich mit Rücksicht auf besondere Anwendungen, diesen Betrag auf etwas allgemeinerem Wege als Hertz es gethan hat, näm-

lich durch Integration über eine um das Schwingungscentrum als Mittelpunkt gelegte Kugelfläche mit dem beliebigen Radius  $r$  abzuleiten. Hierzu dient am einfachsten die Einführung von Polarcoordinaten  $r, \vartheta, \varphi$  in folgender Weise:

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad z = r \cos \vartheta.$$

Dann sind mit Rücksicht auf die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} = c^2 \cdot \Delta F = \frac{c^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial F}{\partial r} \right)$$

die Componenten (2) der elektrischen Kraft:

$$(8) \quad \begin{cases} X = \left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} - \frac{3}{r} \frac{\partial F}{\partial r} \right) \cos \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta \\ Y = \left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} - \frac{3}{r} \frac{\partial F}{\partial r} \right) \sin \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta \\ Z = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} \sin^2 \vartheta + \frac{1}{r} \frac{\partial F}{\partial r} (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \end{cases}$$

und die Componenten (3) der magnetischen Kraft:

$$(9) \quad \begin{cases} L = \frac{1}{c} \frac{\partial^2 F}{\partial r \partial t} \sin \varphi \sin \vartheta \\ M = -\frac{1}{c} \frac{\partial^2 F}{\partial r \partial t} \cos \varphi \sin \vartheta \\ N = 0 \end{cases}$$

Diese sechs Werthe in (4) eingesetzt, ergeben nach gehöriger Reduction:

$$\frac{d\sigma dt}{4\pi} \sin^2 \vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial r \partial t} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial F}{\partial r} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} \right).$$

Bei der Integration über die Schwingungsdauer  $\tau$  kommt das Glied mit dem Factor:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial r \partial t} \cdot \frac{\partial F}{\partial r}$$

in Fortfall, weil dieses Glied der Differentialcoefficient einer periodischen Function nach  $t$  ist; es bleibt also übrig das andere Glied, welches durch Integration über die Zeit ergibt:

$$(10) \quad \frac{2\pi^2 d\sigma}{r^2} \frac{\alpha^2}{\lambda^2} \sin^2 \vartheta$$

Integriert man endlich über die ganze Kugelfläche, so folgt:

$$E_2 = \frac{16\pi^4}{3\lambda^2} \alpha^2$$

in Uebereinstimmung mit dem unter (5) gegebenen Ausdruck.

Der dritte Theil endlich:  $E_3$  wird erhalten aus folgendem Ausdruck:

$$\frac{c}{4\pi} d\sigma dt \left\{ (Y'N + YN' - Z'M - ZM') \cos vx + \dots \right\}$$

durch Integration über die Zeit  $\tau$  und über die Fläche, deren Element  $d\sigma$  und deren äussere Normale  $v$  ist.

Nehmen wir als Fläche wieder die vorige Kugel mit dem Radius  $r$ , so ergibt die Einführung der Kräftecomponenten aus (8) und (9):

$$-\frac{d\sigma dt}{4\pi} \sin \vartheta \left\{ (X' \cos \varphi \cos \vartheta + Y' \sin \varphi \cos \vartheta - Z' \sin \vartheta) \frac{d^2 F}{\partial r \partial t} \right. \\ \left. + c(L' \sin \varphi - M' \cos \varphi) \left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial F}{\partial r} \right) \right\}.$$

Nun wählen wir den Kugelradius  $r$  klein gegen die Wellenlänge und klein gegen die Entfernungen der primären Erreger vom secundären Schwingungscentrum, wodurch ja das gesuchte Integral  $E_3$  nicht geändert wird. Dann lassen sich die gestrichenen Grössen, welche im secundären Schwingungscentrum endlich und stetig sind, für jeden Punkt der Kugeloberfläche als lineare Functionen der Coordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  darstellen, nämlich:

$$X' = X'_0 + \left( \frac{\partial X'}{\partial x} \right)_0 r \sin \vartheta \cos \varphi + \left( \frac{\partial X'}{\partial y} \right)_0 r \sin \vartheta \sin \varphi + \\ + \left( \frac{\partial X'}{\partial z} \right)_0 r \cos \vartheta$$

etc. für die übrigen Kraftcomponenten, wobei der Index 0 bedeutet, dass  $r=0$  zu setzen ist. Dann ergibt die Substitution des Werthes von  $F$  aus (1) und die Integration über die ganze Kugelfläche mit Vernachlässigung der kleinen Glieder höherer Ordnung den Ausdruck:

$$\frac{ac dt}{3} \left\{ \left[ \left( \frac{\partial M'}{\partial x} \right)_0 - \left( \frac{\partial L'}{\partial y} \right)_0 \right] \sin \Theta_0 - \frac{4\pi}{\lambda} Z'_0 \cos \Theta_0 \right\}.$$

Nun ist aber nach den Gleichungen des elektromagnetischen Feldes:

$$\left( \frac{\partial M'}{\partial x} \right)_0 - \left( \frac{\partial L'}{\partial y} \right)_0 = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial Z'}{\partial t} \right)_0 = \frac{1}{c} \frac{\partial Z'_0}{\partial t}$$

also der obige Ausdruck:

$$\frac{ac dt}{3} \left\{ \frac{\partial Z'_0}{\partial t} \sin \Theta_0 - \frac{4\pi}{\lambda} Z'_0 \cos \Theta_0 \right\}$$

und endlich durch Integration über die Zeit einer Periode  $\tau$  der gesuchte Werth:

$$E_3 = \frac{\alpha}{3} \int_0^{\tau} dt \left\{ \frac{\partial Z'_0}{\partial t} \sin \Theta_0 - \frac{4\pi}{\tau} Z'_0 \cos \Theta_0 \right\}.$$

Hierin lässt sich noch das erste Glied durch partielle Integration umformen, und ergibt, da  $Z'_0$  die Periode  $\tau$  besitzt, und da nach (1)

$$\Theta_0 = \frac{2\pi t}{\tau} + \delta$$

$$E_3 = -\frac{2\pi\alpha}{\tau} \int_0^{\tau} dt Z'_0 \cos \left( \frac{2\pi t}{\tau} + \delta \right).$$

Somit wird die gesammte, aus einer um die secundäre Schwingung gelegten Fläche in der Schwingungszeit ausströmende Energie nach (6):

$$E_1 + E_2 + E_3 = \frac{16\pi^4}{3\lambda^3} \alpha^2 - \frac{2\pi\alpha}{\tau} \int_0^{\tau} dt Z'_0 \cos \left( \frac{2\pi t}{\tau} + \delta \right).$$

Diese Energie muss dem Centrum der secundären Schwingung von Aussen zugeführt werden, wenn der Schwingungszustand stationär bleiben soll. Nehmen wir nun an, dass dieselbe gleich Null ist, woraus sich  $\alpha$  entweder  $= 0$ , oder, was wir von nun an voraussetzen wollen:

$$(10a) \quad \alpha = \frac{3}{8\pi^3} \frac{\lambda^3}{\tau} \int_0^{\tau} dt Z'_0 \cos \left( \frac{2\pi t}{\tau} + \delta \right)$$

ergibt, so haben wir im secundären Leiter eine Schwingung, die ohne fremde Energiezufuhr unbegrenzt fort dauern kann. Dann wird also die von der secundären Schwingung durch Ausstrahlung emittirte Energie gerade wieder ersetzt durch Absorption von Energie aus der primären Welle, oder mit anderen Worten: der secundäre Leiter schwingt durch Resonanz mit der primären Welle. Der Betrag der absorbirten bzw. emittirten Energie ist durch den Werth von  $\alpha$  bedingt, wie er aus der letzten Gleichung hervorgeht. Dabei kommt es, wie ersichtlich und leicht begreiflich, nur auf diejenige elektrische Kraftcomponente  $Z'_0$  der primären Welle im secundären Schwingungscentrum an, die mit der Schwingungsrichtung der

Electricität im Resonator übereinstimmt; diese allein vermag den Resonator zu erregen. Da sie nur von der Zeit abhängt, lässt sie sich stets auf die Form bringen:

$$(11) \quad Z'_0 = A \cos \left( \frac{2\pi t}{\tau} + \delta' \right)$$

wobei  $A$  und  $\delta'$  constant, und  $A > 0$ .

Dann ist:

$$\alpha = \frac{3}{16\pi^3} \lambda^3 A \cos (\delta' - \delta).$$

Die Stärke des Mitschwingens hängt also ausser von der Wellenlänge  $\lambda$  und der Amplitude  $A$  der primären Welle noch ab von der Phasendifferenz  $\delta' - \delta$ . Zunächst ist für das Mitschwingen erforderlich, dass  $\cos (\delta' - \delta)$  positiv ist, da sowohl  $\alpha$  als auch  $A$  positiv sind. Wir wollen daher  $\delta' - \delta$  zwischen  $-\pi/2$  und  $+\pi/2$  annehmen. Weiter ist die Resonanz um so stärker, je kleiner der absolute Betrag dieser Phasendifferenz wird, ein Maximum, wenn  $\delta' - \delta = 0$ . Welcher dieser Fälle unter gegebenen Umständen in der Natur eintritt, wird von der Beschaffenheit des secundären Leiters abhängen, insbesondere von dem Unterschied seiner Eigenperiode und der Periode der primären Welle. Je schlechter die Uebereinstimmung, um so grösser die Phasendifferenz und um so schwächer die Resonanz. Da wir hier ein näheres Eingehen auf die Verhältnisse in dem Raume, wo die benutzten Ausdrücke für die elektromagnetischen Kräfte nicht mehr gelten, vermeiden wollen, so nehmen wir  $\delta' - \delta$  als gegeben an.

Um die physikalische Bedeutung des Werthes dieser Differenz zu übersehen, vergleichen wir die gleichzeitigen Werthe der elektrischen Kräfte  $Z$  und  $Z'$  in der unmittelbaren Nähe des secundären Schwingungscentrums. Für  $Z'_0$  hatten wir:

$$Z'_0 = A \cos \left( \frac{2\pi t}{\tau} + \delta' \right)$$

für  $Z$  aus (8) für kleine Werthe von  $r$ :

$$Z = -\frac{a}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \sin \left( \frac{2\pi t}{\tau} + \delta \right).$$

Wenn also die Resonanz ein Maximum ist ( $\delta = \delta'$ ), so zeigen die elektrischen Kräfte  $Z'$  und  $Z$  in der Nähe des Resonators einen Phasenunterschied von  $\pi/2$ . In der That lässt



sich unmittelbar einsehen, dass in dem Augenblick, wo die erregende primäre Kraft  $Z'_0$  ein Maximum ist, die im linearen Leiter inducirte Strömung ihre grösste Intensität erreicht hat, mithin das dadurch bedingte magnetische Feld in der nächsten Umgebung ein Maximum der Intensität aufweist, während die entsprechenden elektrischen Kräfte dortselbst verschwinden.

Wir wollen im Folgenden maximale Resonanz voraussetzen, also  $\delta = \delta'$  annehmen; dann wird:

$$(12) \quad \alpha = \frac{3}{16 \pi^3} \lambda^3 A$$

und die in der Zeit einer Schwingung absorbirte Energie:

$$(13) \quad \frac{16 \pi^4}{3 \lambda^3} \alpha^2 = \pi \alpha A = \frac{3}{16 \pi^2} \lambda^3 A^2$$

§ 2. Nachdem die Amplitude und Phase der secundären Schwingung berechnet ist, wird es leicht, die Vorgänge in beliebiger Entfernung von der secundären Schwingung anzugeben. Hier soll nur beispielsweise der Fall behandelt werden, dass die primäre Welle eine ebene ist, fortschreitend längs der positiven  $x$ -Axe und polarisirt in der  $xy$ -Ebene, so dass die Richtung der elektrischen Kraft mit der  $z$ -Axe zusammenfällt.

Ihre Gleichungen sind, im Anschluss an (11)

$$(14) \quad \begin{cases} X' = 0 & L' = 0 \\ Y' = 0 & M' = -A \cos 2\pi \left( \frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda} \right) \\ Z' = A \cos 2\pi \left( \frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda} \right) & N' = 0 \end{cases}$$

wobei  $\delta' = 0 (= \delta)$  gesetzt ist. So lange diese Welle allein im Luftraum vorhanden ist, wird sie durch jede zur  $x$ -Axe senkrecht gelegte Flächeneinheit in der Zeit  $\tau$  die constante Energiemenge  $(\lambda/8\pi) A^2$  hindurchsenden. Wenn ihr aber der secundäre Leiter entgegengestellt wird, so absorbirt derselbe in der Zeit  $\tau$  den Energiebetrag (13) und strahlt ihn gleichzeitig nach allen Richtungen hin aus. Dadurch wird nothwendig die in der  $x$ -Richtung sich fortpflanzende Strahlung geschwächt, oder optisch gesprochen: der secundäre Leiter wirft einen Schatten in der Richtung der primären Strahlung.

Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, denken wir uns eine kreisförmige, als „Schirm“ zu bezeichnende Fläche hinter dem secundären Schwingungscentrum, also auf der Seite der positiven  $x$ , so in den Weg der primären Strahlen gestellt, dass die  $x$ -Axe Symmetrieaxe des Schirmes ist. Dann liegt der Mittelpunkt des Schirmes dem secundären Schwingungscentrum gerade gegenüber; ihre Entfernung sei  $r_0$ , der Radius des Schirmes  $\rho$ . Wir wollen nun die gesammte in der Zeit  $\tau$  auf den Schirm auffallende Energiemenge  $\varepsilon$  berechnen, jedoch unter der vereinfachenden Voraussetzung, dass die Entfernung  $r_0$  gross ist gegen die Wellenlänge  $\lambda$ , wogegen wir über  $\rho$  keine besondere Annahme einführen.  $\varepsilon$  besteht wie der Ausdruck (6) aus drei Theilen:

$$(15) \quad \varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

Der erste Theil entspricht der durch die isolirte primäre Strahlung auffallenden Energie:

$$\varepsilon_1 = \frac{\lambda}{8} A^2 \rho^2 = \frac{\lambda}{8} A^2 (r_1^2 - r_0^2).$$

Der zweite Theil entspricht der durch die Emission des secundären Leiters allein auffallenden Energie. Dieselbe ergibt sich aus dem Ausdruck

$$\frac{c}{4\pi} d\sigma dt (YN - ZM)$$

durch Einsetzen der Werthe (8) und (9), und Integration über die Zeit  $\tau$  und über die Fläche des Schirmes. Die Integration über die Zeit ergibt:

$$\frac{2\pi^3 a^2}{r^3 \lambda^3} \cos \varphi \sin^3 \vartheta d\sigma.$$

Nun kann man setzen:

$$d\sigma = r dr d\omega,$$

wenn  $\omega$  der Winkel ist, welchen die durch einen Schirmpunkt und die  $x$ -Axe gelegte Ebene mit der  $xy$ -Ebene bildet, positiv gerechnet von der  $xy$ -Ebene gegen die  $xz$ -Ebene hin. Dann ist auch:

$$\sin^3 \vartheta = \cos^2 \omega + \frac{r_0^2}{r^2} \sin^2 \omega \quad \sin \vartheta \cos \varphi = \frac{r_0}{r}.$$

Folglich der Differentialausdruck:

$$\frac{2\pi^2\alpha^2 r_0}{\lambda^3 r^3} (\cos^2 \omega + \frac{r_0^2}{r^2} \sin^2 \omega) dr d\omega$$

und durch Integration über  $\omega$  von 0 bis  $2\pi$  und über  $r$  von  $r_0$  bis  $r_1 = \sqrt{r_0^2 + \rho^2}$ :

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi^4\alpha^2}{3\lambda^3} \left\{ 1 - \frac{r_0(3r_1^2 + r_0^2)}{4r_1^3} \right\}$$

und nach (12):

$$\epsilon_2 = \frac{3\lambda^3 A^2}{32\pi^2} \left\{ 1 - \frac{r_0(3r_1^2 + r_0^2)}{4r_1^3} \right\}.$$

Der dritte Theil  $\epsilon_3$  der auf den Schirm auffallenden Energie wird erhalten durch Integration des Differentialausdrucks

$$\frac{c}{4\pi} d\sigma dt (Y'N + YN' - ZM - ZM').$$

Berücksichtigt man, dass  $r$  gross gegen  $\lambda$ , so bleiben in den Werthen (8) und (9) der Kraftcomponenten nur die Glieder mit  $\frac{1}{r}$  stehen; nämlich, da  $\delta = 0$ :

$$Z = \frac{4\pi^2\alpha}{\lambda^2 r} \sin^2 \vartheta \sin 2\pi \left( \frac{t}{\tau} - \frac{r}{\lambda} \right)$$

$$M = -\frac{4\pi^2\alpha}{\lambda^2 r} \sin \vartheta \cos \varphi \sin 2\pi \left( \frac{t}{\tau} - \frac{r}{\lambda} \right)$$

und man erhält durch Einsetzen von  $Y'$ ,  $N'$ ,  $Z'$ ,  $M'$  aus (14):

$$\frac{\pi c \alpha A}{\lambda^2 r} d\sigma dt (\sin^2 \vartheta + \sin \vartheta \cos \varphi) \sin 2\pi \left( \frac{t}{\tau} - \frac{r}{\lambda} \right) \cdot \cos 2\pi \left( \frac{t}{\tau} - \frac{r_0}{\lambda} \right),$$

ferner durch Integration über die Schwingungszeit  $\tau$ :

$$-\frac{\pi \alpha A}{2\lambda r} d\sigma (\sin^2 \vartheta + \sin \vartheta \cos \varphi) \sin \frac{2\pi}{\lambda} (r - r_0).$$

Endlich durch Integration über  $d\sigma$ , wobei wieder  $r$  und  $\omega$  in der nämlichen Weise wie oben als Integrationsvariable einzuführen sind:

$$\epsilon_3 = -\frac{\pi^2 \alpha A}{2\lambda} \int_{r_0}^{r_1} dr \left( 1 + \frac{r_0}{r} \right)^2 \sin \frac{2\pi}{\lambda} (r - r_0).$$

Da nun  $\lambda$  klein ist gegen  $r_0$ , so lässt sich der Ausdruck mittels partieller Integration reduciren auf:

$$\epsilon_3 = -\pi \alpha A \left\{ 1 - \frac{1}{4} \left( 1 + \frac{r_0}{r_1} \right)^2 \cos \frac{2\pi}{\lambda} (r_1 - r_0) \right\}$$

oder nach (12):

$$\epsilon_3 = -\frac{3\lambda^3 A^2}{16\pi^2} \left\{ 1 - \frac{1}{4} \left( 1 + \frac{r_0}{r_1} \right)^2 \cos \frac{2\pi}{\lambda} (r_1 - r_0) \right\}$$

Wie man sieht, ist in dem Gesamtwert (15) der in der Zeit  $t$  auf den Schirm fallenden Energie:  $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$  der erste und der zweite Theil stets positiv, der dritte Theil stets negativ. Während aber  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  mit wachsendem  $r_1$  stetig zunehmen, und zwar  $\epsilon_1$  über alle Grenzen hinaus,  $\epsilon_2$  nur bis zu einem gewissen Grenzwert, schwankt  $\epsilon_3$  beständig hin und her. Dabei bleibt der absolute Betrag von  $\epsilon_3$  stets grösser als der von  $\epsilon_2$ , so dass die auf den Schirm fallende Energiemenge unter allen Umständen kleiner ist, als wenn die primäre Welle allein vorhanden wäre. Die Strahlung der primären Welle erleidet also durch die im secundären Leiter wirksame Resonanz eine Schwächung, deren Betrag mit der Entfernung  $r_1$  des Schirmrandes vom Resonator abwechselnd zu- und abnimmt. Ueberhaupt ist einleuchtend, dass die auf irgend einen Schirm fallende Strahlung nur abhängt von der Randcurve des Schirms. Um die Bedingungen aufzufinden, unter welchen die Erscheinung am auffälligsten wird, untersuchen wir das (positiv genommene) Verhältniss, in welchem die Strahlung der primären Welle auf den Schirm durch die im secundären Leiter stattfindende Absorption geschwächt wird:

$$\frac{\epsilon_1 - (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)}{\epsilon_1} = \frac{-(\epsilon_2 + \epsilon_3)}{\epsilon_1}.$$

Soll  $\epsilon_1$  im Nenner nicht allzusehr überwiegen, so muss  $r_1$  von derselben Ordnung wie  $r_0$  genommen werden. Dann ist im Zähler  $\epsilon_3$  allein maassgebend, und man erhält für das Schwächungsverhältniss:

$$-\frac{\epsilon_3}{\epsilon_1} = \frac{3 \lambda^2}{2 \pi^2 \varrho^2} \left\{ 1 - \cos \frac{2 \pi}{\lambda} (r_1 - r_0) \right\}.$$

Dieser Ausdruck wird ein Maximum für

$$r_1 - r_0 = (2a + 1) \cdot \frac{\lambda}{2}, \quad a = 0, 1, 2, 3 \dots$$

und der Maximalwerth beträgt:

$$\frac{3 \lambda^2}{\pi^2 \varrho^2}$$

oder, da  $\varrho^2 = r_1^2 - r_0^2 = (r_1 + r_0)(r_1 - r_0) = (2a + 1) r_0 \lambda$ :

$$\frac{3}{(2a + 1) \pi^2} \cdot \frac{\lambda}{r_0}.$$

Die stärkste Schwächung findet also statt für  $\hat{\alpha} = 0$ :

$$r_1 = r_0 + \frac{\lambda}{2}, \quad \varrho = \sqrt{r_0 \lambda}$$

und beträgt:

$$\frac{8}{\pi^2} \frac{\lambda}{r_0},$$

immerhin eine kleine Zahl.

Durch Aufstellung mehrerer Resonatoren (z. B. eines Gitters) lässt sich die Schwächung der primären Strahlung erheblich vervielfachen, doch nicht bis zum gänzlichen Verschwinden derselben, sondern offenbar nur bis zu einer gewissen Grenze, welche durch die eigene Ausstrahlung der Resonatoren bedingt ist. Dabei wird die strahlende Energie der primären Welle durch die secundären Leiter natürlich nicht im Ganzen verringert, sondern nur in andere Richtungen, nach seitwärts und nach rückwärts, zerstreut. Die Rechnung ist in der Weise auszuführen, dass für jeden Resonator eine besondere Gleichung nach dem Muster von (10a) aufgestellt wird, in welcher die Strahlung der übrigen Resonatoren mit in den Ausdruck der primären Kraft  $Z'_0$  eingeht. Man ersieht leicht daraus, dass, wenn die primäre Welle aus mehreren übereinandergelagerten Wellen besteht, die gesammte Absorption sich additiv aus den Absorptionen zusammensetzt, welche die einzelnen Wellen erfahren. So erhält man zur Bestimmung von Amplituden und Phasen der in den secundären Leitern erregten Schwingungen bei vollkommener Resonanz gerade die hinreichende Anzahl von Gleichungen.

§ 3. Die hier dargelegte Methode lässt sich ebenso auf Schallschwingungen in der Luft anwenden und liefert auch hierfür die Amplitude der von einer primären periodischen Welle in einem gleichgestimmten Resonator erregten Schwingungen, falls die Dimensionen des Resonators klein sind gegen die Wellenlängen seines Eigentons in Luft und falls Reibungswiderstände nicht in Betracht kommen. Wenn auf die Ausstrahlung des Resonators keine Rücksicht genommen wird, so ist es bekanntlich in diesem Fall überhaupt unmöglich, ein Maximum für die Stärke des Mitschwingens anzugeben.

Jedoch haben weder akustische noch im engern Sinn electrische Aufgaben zu der vorliegenden Untersuchung geführt.

Dieselbe ist vielmehr angeregt worden durch die Frage nach den stationären Strahlungsvorgängen innerhalb eines mechanisch ruhenden Mediums, welches sich auf gleichmässiger constanter Temperatur befindet und von Körpern der nämlichen Temperatur umgeben ist. In einem solchen thermischen Gleichgewichtszustand wird von allen im Innern des Mediums gelegenen Theilchen fortwährend strahlende Energie emittirt und absorbirt, und zwar in der Weise, dass im Ganzen strahlende Energie niemals verloren geht oder gewonnen wird, sondern dass ihr Gesamtbetrag unverändert bleibt. Die Vorfrage, inwiefern ein solcher Process denkbar ist, wenn die Strahlung als electromagnetischer Vorgang gedeutet wird, findet in der vorliegenden Untersuchung ihre Beantwortung. Jedes absorbirende bez. emittirende Theilchen wirkt ähnlich wie das oben behandelte secundäre Schwingungscentrum, es hat die Bedeutung, die auffallende und durch Resonanz in bestimmtem angebbarem Betrage absorbirte Strahlung immer auf's Neue nach allen Richtungen zu zerstreuen. Das Kirchhoff'sche Gesetz von der Proportionalität des Absorptions- und des Emissionsvermögens ist eine unmittelbare Folge dieses Verhaltens. Zur Berechnung der Schwingungsamplitude braucht man auf die Natur der emittirenden Theilchen nicht näher einzugehen, es genügt die Voraussetzung, dass die Dimensionen der Schwingungscentren klein sind gegen die Wellenlänge, wie das z. B. auch der Fall ist, wenn man hinreichend kleine Schwingungen ponderabler Massen mit constanten electricischen Ladungen annimmt.

Weitere Resultate hoffe ich der Akademie bei einer anderen Gelegenheit vorlegen zu können.



## 2. Beobachtungen über Ausbreitung electricischer Wellen im Wasser; von E. Cohn und P. Zeeman.

(Aus den Sitzungsber. der K. Akad. der Wissensch. zu Amsterdam  
vom 28. September 1895.

Die Mehrzahl der zu besprechenden Beobachtungen ist von uns gemeinsam im Sommer 1893 in Strassburg angestellt worden. Eine Lücke in dem damals erhaltenen Beobachtungsmaterial hat der eine von uns (P. Z. in Leiden) durch einige neue Versuchsreihen ausgefüllt. Es handelte sich dem ursprünglichen Plane nach um Vorarbeiten zur Lösung von Fragen, die das Verhalten *leitender* Körper betreffen, und die bisher nicht zum Abschluss gebracht werden konnten. Aus einigen in neuerer Zeit veröffentlichten Arbeiten scheint uns aber hervorzugehen, dass auch die für *reines Wasser* erhaltenen Resultate von Nutzen sein können.

### Zur Methode.

Die Methode schliesst sich eng an diejenige an, welche in dem Aufsatz „Ueber die Ausbreitung electricischer Schwingungen im Wasser“<sup>1)</sup> dargelegt ist. Auf diesen Aufsatz muss bezüglich der Anordnung der Versuche verwiesen werden. Wir wünschten die Methode zu möglichster Genauigkeit auszubilden. Unsere Aufmerksamkeit richtete sich dabei auf drei Punkte:

Erstens wird bei der Berechnung der Brechungsexponenten vorausgesetzt, dass sich die Wellen in einem seitlich unbegrenzten Medium fortpflanzen. Praktisch wird zunächst eine seitliche Begrenzung durch metallische Leiter nöthig. Hat diese die Form zweier concentrischer Cylinderflächen, so ist die entstehende mathematische Aufgabe noch lösbar: es zeigt sich, dass für die Schwingungszahlen und die geometrischen Verhältnisse, welche in Frage kommen, die electricischen Kräfte merklich normal zur Cylinderaxe verlaufen, und dass die Ge-

1) E. Cohn, Berliner Berichte, 3. December 1891; Wied. Ann. 45. p. 370. 1892.

schwindigkeit der Wellen derjenigen der unbegrenzten Welle merklich gleich ist. Man kann schliessen, dass das Gleiche noch gilt, wenn die Wellen an zwei parallelen Metalldrähten entlang gleiten, und das durchstrahlte Dielectricum (das Wasser) ausser durch diese Drähte seitlich nur durch, zu den Draht-axen parallele, *Metallwände* begrenzt ist. Tritt aber an Stelle der Letzteren ein anderer *Isolator*, (das Material der Wanne und dann die Luft), so wird nur noch der Versuch darüber Aufschluss geben können, wie weit man sich dem Fall der unbegrenzten Welle genähert hat. Unsere ersten Versuche waren auf die Erledigung dieser Frage gerichtet. Sie bezogen sich auf Wellen von der in Luft gemessenen Halbwellenlänge  $l_0 = 188$  cm. Das Wasser befand sich <sup>1)</sup> in einer Wanne von 66 cm Länge und 39 cm Breite, die in verschiedenen Versuchsreihen bis zur Höhe

$$h = 18; 22; 28.5 \text{ cm}$$

gefüllt wurde, während die Drähte stets 10 cm über dem Boden verliefen. Eine systematische Aenderung des scheinbaren Brechungsexponenten mit der Ausdehnung der Wassermasse fand sich nicht. Wir sahen deshalb von der Anbringung einer metallischen Hülle, welche das Beobachtungsverfahren complicirt haben würde, ab. Wir verkennen aber nicht, dass aus der Gesammtheit der jetzt vorliegenden Zahlen eine geringe Aenderung des scheinbaren Brechungsexponenten in dem zu erwartenden Sinne hervorzugehen scheint.<sup>2)</sup>

Es war zweitens fraglich, ob das frühere Beobachtungsverfahren die Existenz *einer einzigen*, durch die in Luft abgegrenzte Drahtstrecke *ab* bestimmten Schwingung im Wasser verbürgte.<sup>3)</sup> Wir gaben deshalb<sup>4)</sup> dem ersten Stück *pbp* des „secundären Leiters“ eine dem „primären Leiter“ congruente Form, legten die *Brücke b fest*, und bestimmten die *Lage von a* durch Resonanz.

1) Die folgenden Zahlen gelten für *alle* Versuchsreihen mit Ausnahme der Reihe 1 der unten folgenden Tabelle; in letzterer waren die Dimensionen: 51 cm Länge, 35,5 cm Breite, 28 cm Wasserhöhe, 15 cm Drahthöhe.

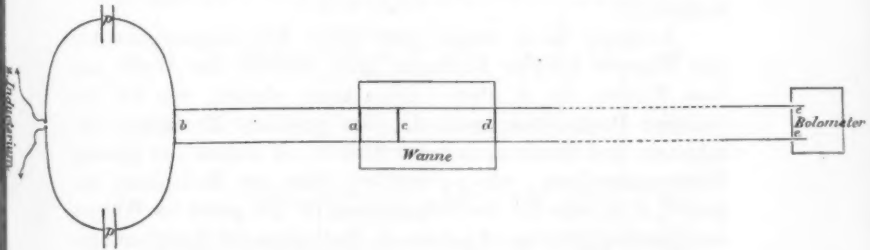
2) S. den Schluss!

3) Vgl. Figur u. Text der citirten Abhandlung.

4) S. für das Folgende die nebenstehende Figur.

Eine Durchmusterung der Schwingungen jenseits  $a$  in Luft, (ehe die Wanne an ihren Platz gebracht war), ergab gleichwohl zuweilen, dass sich hier mehrere Wellenzüge übereinander gelagert hatten. Es ist uns nicht jedesmal gelungen, den Grund der Störung zu finden; wir haben aber nur für diejenigen Wellen Messungen im Wasser ausgeführt, welche eine reine Schwingung mit scharf ausgeprägtem Maximum ergaben.

Ein letztes Bedenken betraf die Störungen, welche die regelmässige Form der Wellen nothwendig durch die äusseren Belegungen und die Zuleitungsdrähte der kleinen „Leidener Flaschen“ erfahren muss, die die Energie der Schwingungen aufnehmen und dem Bolometer zuführen. Man kann diese Flaschen vermeiden und das Messinstrument völlig aus der auszumessenden Welle entfernen, indem man die Paralleldrähte,



längs denen die Welle fortschreitet, mit ihrer Verlängerung direct in das Bolometer münden lässt. Dann misst man die Energie nicht in dem zwischen den Brücken abgegrenzten Stück, ( $ac$ , wenn es sich um die Welle im Wasser handelt), sondern jenseits desselben. Die Bedingung für maximale Energieabgabe an das Bolometer ist aber nach wie vor, dass  $ac$  mit  $ba$  in Resonanz sei, — sofern man nur dafür sorgt, dass in dem Abschnitt zwischen  $c$  und dem Bolometer keine Reflexionen stattfinden, die ihrerseits zur Bildung störender stehender Wellen Anlass geben können. Die Gefahr solcher Reflexionen liegt an zwei Stellen vor: Zunächst am Bolometer selbst. Verwendet man dasselbe so, wie es, nach den Angaben in der Literatur zu schliessen, allgemein benutzt zu werden scheint, so nimmt es, ganz unabhängig von den leitenden Verbindungen mit den Versuchsdrähten, aus den den Raum

durchziehenden Schwingungen Energie auf. Wir erhielten brauchbare Versuchsreihen erst, nachdem wir das Bolometer mit einer metallischen Hülle umgeben hatten; wo aber diese Hülle, bei  $e$ , von den (isolirten) Zuleitungsdrähten durchsetzt wird, da treten nun kräftige Reflexionen der auffallenden Wellen auf. Die rücklaufende Welle wird in  $e$  abermals reflectirt. Die Energieabgabe im Bolometer wird dann im allgemeinen nicht nur durch die Länge  $ac$ , sondern auch durch  $ce$  bestimmt. Diese Reflexionen werden aber nach dem von Bjerknes benutzten Princip unschädlich gemacht, indem man zwischen  $c$  und das Bolometer hinreichend lange Drahtstrecken, (je nach der Wellenlänge bis zu 100 m), einschaltet, sodass wegen des schnellen Abklingens der vom Erreger ausgesandten Schwingungen die Resonanz der Strecke  $ce$  nicht in Frage kommt.<sup>1)</sup>

Zweitens findet wegen des hohen Brechungsexponenten des Wassers kräftige Reflexion beim Austritt der Welle aus dem Wasser, bei  $d$ , statt. Diese kann, ebenso, wie bei der früheren Beobachtungsmethode, das gesuchte Maximum verschleiern und fälschen, falls der Strecke  $cd$  *nahezu* die gleiche Schwingungsdauer, wie  $ac$  und  $ab$  (oder ein Multiplum) zugehört, d. h. falls die Oscillationsdauer für die ganze im Wasser durchlaufene Strecke  $ad$  *nahezu* ein Multiplum der Schwingungsdauer für die gewählte Luftstrecke  $ab$  ist. Es findet aber bei der Reflexion an der Brücke  $a$  Phasenumkehrung, bei der Reflexion in Wasser an Luft bei  $d$  *keine* Phasenumkehrung der electrischen Feldintensität statt; also folgt: *volle* Resonanz zwischen den Strecken  $ab$  und  $ad$  findet statt, wenn  $ad = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$  Halbwellen fasst. Halbwellenlängen  $ab$ , welche *annähernd* diese Verhältnisse ergeben würden, müssen daher vermieden werden. (Dies war bei einer der 1893 ausgeführten Beobachtungsreihen,  $l_0 = 188$  cm, übersehen worden; an Stelle derselben wurden die Reihen 1 und 2 der Tabelle neu eingefügt).

Wurden bei den Beobachtungen ohne Flaschen die hier angeführten Vorsichtsmaassregeln beachtet, und wurden anderseits die Belegungen der Flaschen genügend klein gewählt, so war ein messbarer Unterschied in den Resultaten beider Beobachtungsmethoden nicht vorhanden.

1) vgl. Bjerknes, Wied. Ann. 44. p. 518. 1891.

Von den vergleichenden Messungen, die sich sowohl auf die Wellen in Luft, wie auf die Wellen in Wasser bezogen, ist eine der letzteren unter n<sup>o</sup>. 3 in die Tabelle aufgenommen. Die Flaschen bestanden aus Glasröhren von 0.1 cm Dicke, welche die 0.2 cm starken, in 7 cm Abstand gespannten Paralleldrähte knapp umschlossen; die Belegungen aus höchstens  $1\frac{3}{4}$  Windungen eines 0.05 cm dicken Kupferdrahts.

Übersicht der Beobachtungsergebnisse.<sup>1)</sup>

Reihe Nr.	Ort u. Zeit	$l_0$	$l_w$	$n$	$h$	$\theta$	mit oder ohne Flaschen
1	Leiden 1895	155,5 (3)	$\begin{Bmatrix} 17,4 (0,4) \\ 17,5 (1,2) \\ 17,3 (1,5) \end{Bmatrix}$	8,98	vgl. p. 2	19,2	mit
		155,2 (3)	$\begin{Bmatrix} 17,7 (0,6) \\ 17,4 (0,8) \\ 17,4 (1,0) \end{Bmatrix}$	8,90	18	18,7	mit
2	„	155,2 (3)	$\begin{Bmatrix} 17,4 (0,6) \\ 17,4 (0,8) \\ 17,4 (1,0) \end{Bmatrix}$	8,95	22	18,7	mit
		155,2 (3)	$\begin{Bmatrix} 17,3 (0,6) \\ 17,3 (0,8) \\ 17,3 (1,0) \end{Bmatrix}$	8,99	28,5	18,2	mit
3	Strassburg 1893	341,5 (4)	38,7 (0,6)	8,89	22	20,2	ohne
		341,5 (4)	39,0 (0,6)	8,86	22	22,0	mit
4	„	376,0 (4)	42,9 (0,6)	8,85	18	21,2	ohne
		376,0 (4)	42,7 (0,6)	8,89	22	21,3	ohne
5	„	376,0 (4)	42,5 (0,6)	8,93	28,5	21,1	ohne
		562,0 (2)	63,9 (0,6)	8,89	18	22,0	ohne
		562,0 (2)	63,6 (0,6)	8,94	22	22,3	ohne
		552,0 (2)	63,4 (0,6)	8,97	28,5	22,3	ohne

Die Tabelle ist in folgender Weise berechnet: Es bezeichnet der Lage nach  $b$  die Brücke in Luft,  $a$  die Grenze des Wassers und die dort befindliche Brücke;  $c$ ,  $c'$ ,  $c''$  die Brücken im Wasser (von denen jeweils nur eine vorhanden ist); dann werden direct beobachtet die Strecken  $ba$ ,  $ac$ ,  $ac'$ ,  $ac''$ . Bei jeder dieser Beobachtungen wird die richtige Lage der Brücke ( $a$ , bez.  $c$ ,  $c'$ ,  $c''$ ) so gefunden: man vergleicht die Bolometerausschläge für drei äquidistante Lagen, und variirt diese Lagen unter möglichster Verringerung der Abstände so

1) Alle Längen in Centimeter.

lange, bis die Ausschläge für die beiden Lagen unter sich gleich und noch deutlich kleiner, als der für die mittlere Lage, sind. In den Spalten  $l_0$  und  $l_w$  finden sich eingeklammert ( ) die Werthe der benutzten seitlichen Verschiebungen.

Aus den gemessenen Längen folgt

$$l_0 = ba + \delta; \quad l_w = ac + \delta = cc' = c'c'',$$

wo  $\delta$  die für die Brücke in Anrechnung zu bringende Drahtlänge ist.<sup>1)</sup> Diese kann für die Wasserwellen gefunden werden aus jedem der durch Klammern { } umschlossenen Beobachtungssätze der Reihen 1 und 2. Die unter  $l_w$  angeführten Zahlen in diesen Sätzen sind jedesmal der Reihe nach berechnet als

$$ac + 4,5, \quad cc', \quad c'c''.$$

In gleicher Weise wurde  $\delta$  für eine Anzahl von Luftwellen  $l_0$  zwischen 200 und 600 cm, bestimmt aus

$$l_0 = ba + \delta = aa' = a'a'',$$

wo  $a, a', a''$  die verschiedenen Resonanz ergebenden Brückenlagen bezeichnen. Es fand sich stets  $\delta$  zu 4 bis 5 cm. Es wurde demgemäss für *alle* Wellenlängen angenommen:

$$\delta = 4,5.$$

Weiter folgt der Brechungsexponent für die Temperatur  $\theta$  des Wassers:

$$n' = l_0 / l_w.$$

Daraus haben wir den Brechungsexponenten  $n$  für 17° C. berechnet mittels des von Heerwagen<sup>2)</sup> bestimmten Temperaturcoefficienten:

$$n = n' + 0,0201(\theta - 17).$$

1) Dass durch das Auflegen der Brücke die wirksame Länge der Paralleldrähte vergrössert wird, haben Wiedemann und Ebert übersehen, als sie bei der Prüfung der von Cohn und Heerwagen für das Lecher'sche Drahtsystem aufgestellten Gleichung die Brücke in mehreren (allen?) Knoten eines Wellenzuges *gleichzeitig* auflegten. Ihr Ergebniss, dass „in weitaus den meisten Fällen die Knoten nicht äquidistant sind“, erklärt sich meines Erachtens aus diesem Versehen (vgl. Wiedemann u. Ebert, Wied. Ann. 48. p. 570. 1893; Cohn u. Heerwagen, Wied. Ann. 43. p. 349. 1891). Cohn.

2) Heerwagen, Wied. Ann. 49. p. 279. 1893.

Das Leitungsvermögen des Wassers, bezogen auf Quecksilber, betrug in allen Versuchsreihen 5 bis  $10 \cdot 10^{-10}$ ; die einzelnen Werthe sind als unerheblich<sup>1)</sup> in der Tabelle nicht aufgeführt.

#### Discussion.

Aus den Ergebnissen der Beobachtung ist die Antwort auf folgende beiden Fragen zu abstrahiren:

1. ist im Bereich der benutzten Schwingungszahlen der Brechungsexponent eine Constante? Und wenn dies der Fall,

2. ist diese Constante gleich der Wurzel aus der Dielectricitätsconstante, die man aus der Beobachtung *stationärer* electrischer Felder gewinnt?

Von den Beobachtungsreihen 1 bis 5 der Tabelle soll die dritte, als ein Beispiel, zeigen, dass die beiden Messungsverfahren, mit und ohne Flaschen, zu identischen Resultaten führen. In der That beträgt die Differenz der gemessenen Wellenlängen unter Berücksichtigung des Temperaturunterschiedes nur 0,15 cm. Die Reihe zeigt ferner volle Uebereinstimmung mit dem mittleren Satz der Reihe 4, dem gleiches  $h$  und nahezu gleiches  $l_0$  zukommt, der aber zu anderer Zeit mit einer anderen primären Schwingung angestellt ist. — Die Reihe 1, die sich von den übrigen durch andere Dimensionen der Wassermasse unterscheidet (die aber denjenigen der jeweils *letzten* Sätze der Reihen 2, 4, 5 nahe kommen), soll das Ergebniss der Reihe 2, und insbesondere den Werth der Brückencorrection  $\delta = 4,5$  stützen.

Zur Beantwortung der obigen Fragen bleiben dann die Reihen 2, 4, 5, deren je drei Sätze unter übrigens gleichen Verhältnissen für die Schwingungszahlen

$\nu = 97, 40, 27$  Millionen Vollschrwingungen pro Secunde ausgeführt sind. Die drei Sätze jeder Reihe unterscheiden sich durch die Tiefe der Wassermasse:

$$h = 18, 22, 28,5 \text{ cm.}$$

In übersichtlicher Zusammenstellung sind die Werthe von  $n$  für

---

2) Vgl. E. Cohn, l. c.

		$h$		
		18	22	28,5
$\nu / 10^6$	97	8,90	8,95	8,99
	40	8,85	8,89	8,93
	27	8,89	8,94	8,95

Lassen wir, gemäss dem p. 2 gesagten, zunächst die Möglichkeit zu, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von dem Werthe von  $h$  abhängt, so haben wir zur Beantwortung der ersten Frage die Zahlen der einzelnen Spalten für sich zu betrachten.

Nehmen wir für  $h = 18, 22, 28,5$  und für jedes  $\nu$  die mittleren Werthe an:  $n = 8,87, 8,92, 8,94$ , so ergeben sich alle Fehler in den beobachteten  $l_w$  kleiner als 0,15 cm. Zufällige Fehler von dieser Grösse können nicht als ausgeschlossen gelten: also folgt:

1. *Im Gebiet der Schwingungszahlen zwischen 27 und 97 Millionen ist keine Dispersion nachzuweisen.*

Die grösste Differenz zwischen den beobachteten Brechungsexponenten wird 0,06, gleich  $\frac{2}{3}$  Proc.

Suchen wir ferner *alle* Beobachtungen aus *einem* Werthe von  $n$  abzuleiten, so findet sich als günstigster Werth

$$n = 8,91 \text{ für } 17^\circ \text{ C.,}$$

und mit diesem berechnen sich die Fehler in den beobachteten  $l_w$ :

+ 0,0	- 0,1	- 0,2
+ 0,3	+ 0,1	- 0,1
+ 0,1	- 0,2	- 0,3

Auch diese Abweichungen *können* allenfalls noch zufällige sein. Es steigen aber in allen drei Zeilen die Werthe der  $n$  mit steigendem  $h$ , und dies legt die Vermuthung nahe, dass der p. 16 erwähnte systematische Fehler sich geltend gemacht hat. Ist er vorhanden, und ist er der einzige, so muss der wahre Werth von  $n$  *oberhalb* der gemessenen liegen. Dieser Fehler haftet dann aber nicht unserer Beobachtungsmethode speciell an, sondern, den geometrischen Verhältnissen nach, in noch *höherem* Masse *allen* anderen Methoden, bei denen Brechungsexponenten und Dielectricitätsconstanten aus den Längen electricer Wellen bestimmt wurden. Nach der Me-



thode der Kraftmessungen und mit einer Genauigkeit, die bei der Messung von Fortpflanzungsgeschwindigkeiten nicht erreichbar sein wird, fand Heerwagen<sup>1)</sup> als Wurzel aus der Dielectricitätsconstante

$$n = 8,99 \text{ für } 17^{\circ} \text{ C.}$$

Wir glauben, schliessen zu dürfen:

2. *Der Brechungsexponent des Wasser für Schwingungen, von denen weniger als 100 Millionen in der Secunde verlaufen, ist gleich der Wurzel aus der Dielectricitätsconstante, — und zwar mit dem grössten bisher erreichten Grade von Sicherheit. Gilt diese Sicherheit nicht als genügend, so wird die Methode gemäss dem p. 16 Gesagten zu verbessern sein; im andern Falle wird man als den genauesten Werth des Brechungsexponenten, wie die Dielectricitätsconstante, den aus Kraftmessungen gewonnenen zu betrachten haben.*

---

1) Heerwagen, l. c.

3. *Ueber die angebliche Zerstreuung positiver  
Electricität durch Licht;*  
*von J. Elster und H. Geitel.*

---

Die Frage, ob das Licht in gleicher Weise, wie es den Uebergang negativer Electricität aus einem Leiter in das umgebende Gas erleichtert, auch die Entladung der positiven beschleunigen kann, ist für die Auffassung des lichtelectrischen Vorganges nicht ohne Bedeutung.

Wenn sich nämlich diese Lichtwirkung auch für positive Electricität nachweisen liesse, so wäre zunächst der Gedanke nicht mehr haltbar, dass man es hierbei mit einer specifischen Kathodenerscheinung zu thun habe, aber auch die Vorstellung, dass der lichtelectrische Process auf der Ablösung der einen — gasförmigen — Belegung einer electrischen Doppelschicht beruhe, die sich an der Berührungsfläche des Leiters und des Gases fortwährend neu bilde, würde sich experimentell auf die Probe stellen lassen, da die Art der im Lichte entweichenden Electricität zugleich diejenige sein muss, die das Gas im Contacte mit dem Leiter selbst annimmt. Vom Standpunkte dieser Auffassung aus würde es daher nicht verständlich sein, wenn etwa ein und derselbe Leiter in derselben Atmosphäre im Lichte beide Electricitäten leichter abgäbe als im Dunkeln.

Nun zeigt die Erfahrung, während die Beleuchtung einer *negativ* geladenen Oberfläche bei passender Wahl des Lichtes und der bestrahlten Substanz eine lebhafte Zerstreuung der Electricität in das umgebende Gas zur Folge hat, dass die entsprechende Erscheinung für *positive* Electricität — wenn sie überhaupt vorhanden ist — viel geringfügiger sein muss. So haben die Hrn. Stoletow und Righi sichere Wirkungen ultravioletten Lichtes auf positiv geladene Flächen überhaupt nicht constatiren können und auch wir selbst konnten bis jetzt keinen Verlust positiver Electricität im Lichte beobachten, der nicht ausreichend durch die gewöhnliche Zerstreuung oder durch die im Folgenden näher zu besprechenden Fehlerquellen zu erklären gewesen wäre.

Vor kurzem ist aber eine Abhandlung des Hrn. E. Branly<sup>1)</sup> erschienen, in der die Beschleunigung der electricischen Zerstreuung durch ultraviolett Licht auch für positive Electricität behauptet wird. Wir haben die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wegen der Wichtigkeit ihres Ergebnisses wiederholt, und zwar sowohl in der Anordnung, die uns am meisten geeignet erschien, Störungen auszuschliessen, wie auch in der Weise, dass wir das Verfahren des Hrn. Branly in den wesentlichen Stücken nachahmten. Nachdem es uns nicht gelungen war, das Branly'sche Resultat zu bestätigen, prüften wir die bei negativer Electricisirung gegen gewöhnliches Licht so empfindlichen Alkalimetallelectroden darauf, ob vielleicht bei ihnen eine photoelectriche Entladung auch bei positiver Electricisirung nachweisbar wäre. Wir erlauben uns im Folgenden über die nach diesen beiden Richtungen ausgeführten Versuche zu berichten.

Die am nächsten liegende, auch von Hrn. Branly angewandte Methode, die Zerstreuung der Electricität im Lichte zu beobachten, besteht darin, dass man die zu untersuchende electricisirte Oberfläche leitend mit einem Electroskop verbindet und den in einer bestimmten Zeit durch das Licht bewirkten Electricitätsverlust nach der Abnahme der Divergenz der Blättchen beurtheilt. Dies Verfahren bringt indessen wegen der Höhe der angewandten Spannung die Schwierigkeit mit sich, dass das gesammte electricisirte Leitersystem vorzüglich isolirt sein muss, damit nicht schwache Lichtwirkungen durch den vom Lichte unabhängigen Electricitätsverlust verdeckt werden. Aber auch abgesehen davon kann eine weitere Störung dadurch verursacht werden, dass jedesmal, wenn der Beobachter mit dem Zeichen der electricischen Ladung wechselt, von den isolirenden Stützen aus ein Zurückströmen der Electricität stattfindet, die während des vorhergegangenen electricischen Zustandes auf diese übergegangen war.

Den bezeichneten Fehlerquellen weit weniger ausgesetzt ist die Anordnung, die Hr. A. Righi und wir selbst vielfach bei photoelectricischen Versuchen verwandten, besonders wenn es sich um den Nachweis geringer Wirkungen handelte. Bei

1) E. Branly, Compt. rend. 120. p. 829. 1895.

dieser befindet sich der electriche Messapparat sowie der mit ihm leitend verbundene beleuchtete Versuchskörper zu Anfang der Beobachtung auf dem Potentiale Null und die Stärke der Lichtwirkung wird an der Geschwindigkeit gemessen, mit welcher die Ausgleichung seines Potentials mit einem auf constanter Spannung gehaltenen Leiter sich vollzieht, der der beleuchteten Oberfläche in geringer Entfernung gegenübersteht.

Die Versuchsanordnung war im einzelnen die folgende.

Das ultraviolette Licht wurde durch die Entladungsfunken eines Condensators geliefert, der mit den Polen eines von 4—8 grossen Bunsenelementen getriebenen Inductoriums von 18 cm maximaler Schlagweite in Verbindung stand. Die Stromunterbrechung geschah mittels eines Wagner'schen Hammers mit Platincontacts, die Entladungsfunken des Condensators schlugen zwischen zwei etwa 2 mm entfernten Aluminiumdrähten über. Die galvanische Batterie, das Inductorium, die Funkenstrecke und alle zugehörigen Leitungen befanden sich im Freien vor dem geschlossenen Fenster des Beobachtungsraumes aufgestellt. Eine der Fensterscheiben war durch eine zur Erde abgeleitete Platte aus Eisenblech ersetzt, sie enthielt eine kreisförmige Oeffnung, in die eine Quarzlinse von 50 mm Durchmesser eingesetzt war. Da ihr nach aussen gelegener Brennpunkt mit der Funkenstrecke zusammenfiel, so trat das durch die Linse parallel gemachte ultraviolette Licht in das Beobachtungszimmer ein, während zugleich electrostatische Wirkungen des Inductoriums und der electrisirten Luft, die von der Funkenstrecke ausgehen konnte, innerhalb dieses Raumes ausgeschlossen waren. In diesem stand senkrecht zu dem Strahlencylinder etwa 25 cm von dem Fenster entfernt ein Drahtnetz aus Eisen von etwa 1 mm Maschenweite und diesem parallel in 2—4 mm Abstand die isolirte Platte des zu untersuchenden Stoffes. Von dieser führte ein Draht zu einem Quadrantelectrometer (Empfindlichkeit: 1 Volt = 23 Scth.), während das Drahtnetz durch eine Batterie von mehreren hundert Zink-Salmiaklösung-Kohleelementen auf eine Spannung von etwa 525 Volt geladen wurde. Je nachdem das Drahtnetz positiv oder negativ electriche war, musste sich die ihm parallele Platte mit negativer oder positiver Electricität beladen. Wurde nun die Erdleitung des Electrometers aufgehoben, so liess sich,

sobald ein Electricitätsübergang zwischen Drahtnetz und Platte erfolgte, die Potentialänderung der letzteren am Electrometer ablesen. Es ist zu beachten, dass bei positiver Ladung des Drahtnetzes die zu prüfende Platte negative Electricität an ihrer Oberfläche enthält, dass also, wenn diese rein metallisch war, im ultravioletten Lichte ein reichliches Ueberfließen der Electricität von ihr aus gegen das Drahtnetz, also eine entsprechende positive Ladung der Platte zu erwarten war. Wir verwandten zu den Versuchen eine Scheibe von amalgamirtem Zink, ferner solche Stücke von Zinkblech, die mit einer dünnen Schicht Paraffin oder Talg überzogen waren, sowie eine mit Talg überzogene Holzplatte. Nach Hrn. Branly sollen nämlich solche mit Paraffin oder Talg überzogene Flächen einen stärkeren Verlust an positiver Electricität als an negativer im Lichte zeigen.

Wir beobachteten die in einer Minute erfolgende Ablenkung der Electrometernadel bei positiver und negativer Ladung des Drahtnetzes sowohl im Dunkeln als bei der Belichtung durch die Funken. Der Wagner'sche Hammer war so eingestellt, dass er bei Stromschluss von selbst in Thätigkeit trat, es war daher nur nöthig, den Strom eine Minute lang geschlossen zu halten. Die Ergebnisse einer Messungsreihe sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen geben die in Volt gemessene Aenderung des Potentials der Platte innerhalb des Zeitraumes einer Minute an, sie sind als Mittelwerthe aus je zwei Ablesungen gebildet.

	Amalgamirte Zinkplatte		Paraffinirte Zinkplatte		Mit Talg überzogene Zinkplatte		Mit Talg überzogene Holzplatte	
	dunkel	bel.	dunkel	bel.	dunkel	bel.	dunkel	bel.
Netz positiv	+0,40	+138 (+123)	+0,54	+0,69	+0,79	+0,38	+0,58	+0,52
Netz negativ	-0,16	-0,40	-0,22	-0,16	-0,09	-0,06	-0,52	-0,52

Wie nach der obigen Bemerkung zu erwarten war, gibt sich auch in dieser Versuchsreihe zuerst die bekannte hohe lichtelectrische Zerstreuung von einer negativ geladenen Platte amalgamirten Zinks aus zu erkennen.

Wir mussten darauf verzichten, diese eine volle Minute lang dem Lichte zu exponiren, da der Ausschlag des Electrometers mit Spiegel und Scala nicht mehr zu messen gewesen wäre. Deshalb wurde nur 5" lang beleuchtet und der erhaltene Ausschlag — auf Volt reducirt — mit 12 multiplicirt.<sup>1)</sup> Abgesehen von dieser unzweifelhaften und bekannten Lichtwirkung lassen die Zahlen keine weitere erkennen. Es wurden zwar Ablenkungen der Electrometernadel sowohl im Dunkeln wie im Lichte beobachtet, die aber in keinem Falle den Betrag eines Volt erreichen und durch ihre Unbeständigkeit auf eine unregelmässige, wohl durch den Staub der Luft vermittelte Uebertragung der Electricität des Drahtnetzes auf die Platte schliessen lassen. Nur an zwei Stellen ist diese schwache Electricitätsübertragung im Lichte um ein geringes grösser beobachtet als im Dunkeln, nämlich bei negativ geladenem Drahtnetze gegenüber der Platte von amalgamirtem und bei positivem gegenüber dem paraffinirten Zink. Will man in diesem Falle einen Beleg für eine Lichtwirkung sehen, so würde allein der erste Fall für eine photoelectrische Zerstreuung *positiver* Electricität in Anspruch genommen werden können. Aber auch hier ist eine ausreichende Deutung darin zu finden, dass das von der blanken Oberfläche des amalgamirten Zinks reflectirte ultraviolette Licht die ihr zugewandte Seite des Drahtnetzes trifft und von dieser aus einen Uebergang *negativer* Electricität zur Platte bewirkt, sodass also in diesem Falle die lichtelectrische Zerstreuung nicht von der positiv geladenen Zinkplatte, sondern von dem negativen Drahtnetze ausgeht.

1) Eine genauere Berechnung der Potentialänderung für 1' Expositionsdauer wäre nach der Formel:  $V - v_1 = V \cdot e^{-kJt_1}$  auszuführen, in der  $V$  das Potential der ladenden Batterie,  $v_1$  das der beleuchteten Platte,  $k$  eine Constante,  $J$  die Lichtintensität und  $t_1$  die Expositionszeit bedeutet. Hieraus würde für zwei Expositionszeiten  $t_1$  und  $t_2$  und die zugehörigen Potentiale  $v_1$  und  $v_2$  folgen:

$$\log \left( \frac{V - v_2}{V} \right) = \frac{t_2}{t_1} \cdot \log \left( \frac{V - v_1}{V} \right),$$

woraus sich  $v_2$  leicht berechnen lässt. Im vorliegenden Falle würde sich die (oben eingeklammerte) Zahl  $v_2 = +123$  Volt ergeben.

Wir werden noch eine Versuchsanordnung anzugeben haben, bei der diese Wirkung des reflectirten Lichtes mit vollkommener Deutlichkeit hervortritt. Im übrigen ergeben die Beobachtungen, dass gefettete und paraffinirte Oberflächen keine photoelectrische Empfindlichkeit erkennen lassen; auf keinen Fall ist für diese die Zerstreuung bei positiver Ladung grösser gefunden worden als bei negativer oder bei Ausschluss des Lichtes.

Die zwar kleinen bei Lichtabschluss erhaltenen Ablenkungen des Electrometers, die aber immer im Sinne der Ladung des Drahtnetzes ausfielen, zeigen, dass das Instrument für solche Versuche, in denen eine dünne Luftlamelle einem Potentialgefälle von über 100 Volt pro Millimeter ausgesetzt ist, zu grosse Empfindlichkeit hat. Wir haben dieselben Versuche deshalb auch mittels des weit weniger empfindlichen Aluminiumblattelectroskops angestellt und konnten dabei die Spannung des Netzes, sowie die Expositionszeiten mehr als doppelt so gross wählen. Aber auch dann zeigte sich eine Electricitätsübertragung im Lichte nur, wenn das Netz *positiv* geladen war. So stieg die Spannung einer amalgamirten Zinkplatte in diesem Falle in 5" auf 400 Volt, die einer oxydirten in 2' auf 190 Volt, während für gefettete oder paraffinirte Zink- oder Holzplatten das Potential — unabhängig vom Zeichen der Electricität des Drahtnetzes — dauernd auf Null verblieb.

Das Ergebniss dieser Versuche hatte uns zu der Ueberzeugung gebracht, dass bei den Versuchen des Hrn. Branly eine unbemerkte Fehlerquelle wirksam gewesen sein müsse. Um über diese eine gegründete Vermuthung zu gewinnen, haben wir, soweit dies nach seinen Angaben möglich war, die von ihm angewandte Anordnung in ihren wesentlichen Theilen zusammengestellt. Die Funken des Inductors sprangen innerhalb eines zur Erde abgeleiteten Kastens aus Eisenblech, der auf einer Seite ein Quarzfenster trug. Diesem gegenüber stand mit dem Aluminiumblattelectroskop verbunden die isolirte und electrisirte Platte. Da ein Drahtnetz in die Bahn der Lichtstrahlen nicht eingeschaltet war, so musste die von der Platte etwa entweichende Electricität sich in die Luft zerstreuen oder zum Theil auf die zugewandte Seite des Eisenkastens übergehen und von da zur Erde abfliessen.



So lange die Platte fern (etwa 50 cm) von dem Quarzfenster aufgestellt war, beobachteten wir auch bei dieser Anordnung eine Zunahme der electricischen Zerstreuung im Lichte nur bei negativen Ladungen. Rückt man sie aber bis auf wenige Centimeter dem Fenster, also auch dem Kasten nahe, so kann es kommen, dass, wenn ihre Oberfläche mit Talg oder Paraffin bestrichen ist, nun eine positive Ladung im Lichte schneller abnimmt als eine negative. Doch ist, wie in dem oben besprochenen analogen Falle, zu bedenken, dass die positive Ladung der Platte auf der zugewandten Seite des Eisenkastens negative Electricität durch Influenz ansammelt; wird daher diese Fläche von dem an der Fettschicht reflectirten ultravioletten Lichte getroffen, so muss von ihr aus ein Uebergang negativer Electricität zur Platte erfolgen und den Anschein erwecken, als habe von der letzteren aus eine licht-electrische Zerstreuung positiver Electricität stattgefunden. Zur Evidenz wird diese Vermuthung dadurch erhoben, dass die Erscheinung sich jetzt als von der Natur der Oberfläche des Kastens abhängig erweist. Wird diese mit blankem Metalle, etwa Stanniol, überzogen, so nimmt die Electricitätsübertragung stark zu und wird auffallend gross, wenn ein Stück amalgamirten Zinkblechs darauf gelegt wird.

Da Hr. Branly über die Entfernung der belichteten Platte von dem Quarzfenster des Metallkastens keine Angaben macht, so möchten wir es für nicht unwahrscheinlich halten, dass sie zu klein gewählt war, und dass die von ihm gefundene Zerstreuung positiver Electricität im ultravioletten Lichte durch die täuschende Wirkung des an der Oberfläche der electricisirten Scheibe reflectirten Lichtes zu Stande gekommen ist.

Wir glauben auf Grund der mitgetheilten Versuche aussprechen zu dürfen, dass eine Zunahme der Zerstreuung positiver Electricität durch Bestrahlung der electricischen Fläche mit ultraviolettem Lichte nicht als erwiesen betrachtet werden kann.

Nun konnte die auffallende Unfähigkeit der Alkalimetallflächen, eine negative Ladung im gewöhnlichen Lichte festzuhalten, den Gedanken erwecken, dass an ihnen eine etwaige Lichtwirkung auch bei positiver Electricisirung am ehesten zu erwarten wäre. Wie wir schon in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup>

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 43. p. 236. 1891.



erwähnten, lassen evacuirte Glaskugeln, deren eine Electrode aus einem Alkalimetall, deren andere aus Platin gebildet ist, in mehr oder minder deutlicher Weise einen photoelectrischen Strom auch dann zu Stande kommen, wenn sie *umgekehrt* angeordnet sind, d. h. wenn die Alkalimetallfläche den *positiven* Pol bildet. Doch waren wir schon damals zu der Ueberzeugung gekommen, dass in diesem Falle die lichtelectrische Wirkung ihren Sitz nicht an der Alkalimetallfläche, sondern an der Platinelectrode hat. Es bildet sich auf dieser durch Condensation aus den Alkalimetalldämpfen eine Oberflächenschicht, von der aus im Lichte negative Electricität zur Anode überfließt. Durch Ausglühen des Platindrahtes mittels des galvanischen Stromes konnten wir diese Schicht verflüchtigen und dadurch die photoelectrische Zelle — in dieser umgekehrten Lage — für kurze Zeit unempfindlich gegen Licht machen.

Als wir diesen Versuch neuerdings mit besseren Hilfsmitteln und grösster Vorsicht wiederholten, fanden wir, dass auch *nach* dem Ausglühen des Drahtes noch ein geringer Rest von Lichtempfindlichkeit bestehen blieb, der vielleicht aus einer Zerstreuung positiver Electricität an der Alkalimetallfläche entspringen konnte. Es schien uns wichtig, den Ort dieser Lichtwirkung, ob Anode oder Kathode, unzweifelhaft festzustellen.

Zunächst gingen wir von der Erfahrung aus, dass der gewöhnliche, durch die Beleuchtung der Kathode eingeleitete Strom von der Stellung der Polarisationssebene des erregenden Lichtes gegen die Kathodenfläche abhängt.<sup>1)</sup> Es wäre zu erwarten, dass eine etwa an der Anode durch das Licht hervorgerufene Entladung ebenfalls in irgend einer Weise durch die Richtung der Lichtschwingungen gegen die Anodenfläche bedingt sein würde. Die in diesem Sinne angestellten Versuche ergaben indessen ein negatives Resultat; liessen wir auf die aus der flüssigen Natrium-Kaliumlegirung gebildete Anode einen Lichtstrahl durch ein Nicol'sches Prisma fallen und veränderten die Stellung der Polarisationssebene durch Drehung des Nicols, so erwies sich die photoelectrische Zerstreuung als von dem Azimuth des Lichtes unabhängig.

1) Vgl. J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 52. p. 440. 1894.

Es muss bemerkt werden, dass bei der hier angewandten „umgekehrten“ Anordnung der Zelle die Stromstärke auch in starkem Lichte viel zu klein ist, um selbst an dem sehr empfindlichen Galvanometer, das wir zur Messung der photoelectrischen Ströme verwenden, einen brauchbaren Ausschlag zu geben. Wir wählten daher dieselbe Methode, die wir bei den Versuchen mit ultraviolettem Lichte angewandt hatten, d. h. wir verbanden die Alkalimetallfläche mit dem positiven Pole der oben genannten Batterie und die gegenüberstehende Platinelectrode mit dem Quadrantelectrometer. Der Durchgang der Electricität durch die Zelle verrieth sich dann durch die stetige Zunahme der Ablenkung der Electrometernadel. Will man eine feste Einstellung des Instrumentes erzielen, so zweigt man von der Zuleitung zum Electrometer eine durch einen sehr grossen Widerstand (einen Graphitstrich auf isolirender Unterlage) vermittelte Erdleitung ab.

Spricht nun schon die Thatsache, dass die Richtung der Lichtschwingungen gegen die Anodenfläche für die Electricitätsübertragung gleichgültig war, dafür, dass der Sitz der photoelectrischen Wirkung nicht an dieser zu suchen ist, so kommt noch hinzu, dass diese ganz beträchtlich zunimmt, wenn der als *Kathode* dienende Platindraht direct vom Lichte getroffen wird. Sie bleibt sogar in gleicher Intensität bestehen, wenn selbst das Alkalimetall aus der Zelle durch Hinüberfliessenlassen in die Nebenkugel<sup>1)</sup> entfernt wurde. Da reiner Platindraht im Vacuum keine photoelectrische Wirkung im gewöhnlichen Lichte zeigt, so kann ihm diese nur durch die Berührung mit dem Alkalimetall oder dessen Dämpfen mitgetheilt sein. Wie man sieht, nöthigt das Ergebniss auch dieser Versuche wieder zu der Ueberzeugung, dass das Licht nicht die Alkalimetallanode, sondern die durch eine Oberflächenschicht empfindlich gemachte Platinkathode beeinflusst hat, und es wäre zu erwarten gewesen, dass die Zelle durch Ausglühen der letzteren ihrer Empfindlichkeit in „umgekehrter“ Lage zu berauben sein musste.

Dieser Erwartung widersprach aber, wie bemerkt, auffallenderweise noch der Versuch. Es blieb daher nur noch

1) Die Form der Zellen ist aus der Figur Wied. Ann. 42. p. 564. 1891 zu ersehen.

die Annahme übrig, dass auch die innere Glaswand der Zelle, bei der Berührung mit Alkalimetalldämpfen, sich mit einer Schicht überzieht, welche im Lichte negative Electricität entwickeln lässt. Um auch diese Fehlerquelle zu beseitigen, kam es darauf an, die gesammte Wandung der Zelle auf demselben Potential wie die Alkalimetallanode zu halten, sodass von ihr aus kein Gefälle des Potentials gegen diese hin vorhanden sein konnte. Wir erreichten dies dadurch, dass wir sie aussen mit einer Schicht niedergeschlagenen Silbers überzogen; nur ein kleiner Raum um die Einschmelzstellen des zu einer Schleife gebogenen Kathodendrahtes sowie eine für den Eintritt des Lichtes bestimmtes Fenster blieben frei.

Luden wir nun die Alkalimetallfläche und mit ihr die Glaswand der Zelle *positiv* und leiteten die Drahtschlinge zur Erde ab, so zeigte sich unmittelbar nach dem Ausglühen des Drahtes *kein* Electricitätsverlust im Lichte, selbst nicht, wenn ein Sonnenstrahl durch das Fenster in der Silberschicht eintrat. Erst nach einiger Zeit, sobald die Drahtschlinge nach dem Erkalten wieder Alkalimetalldampf condensirt hatte, wurde die photoelectrische Entladung mit zunehmender Deutlichkeit bemerkbar.

Es führen demnach die Versuche mit gewöhnlichem Lichte an Alkalimetallflächen im Vacuum zu demselben Resultate, wie die mit ultraviolettem Lichte in freier Luft, dass *nämlich die photoelectrische Wirkung hierbei auf die Kathode beschränkt ist.*

Wir kommen gern der Verpflichtung nach, mit Dank die Unterstützung hervorzuheben, die uns bei dieser Arbeit durch die Ueberweisung von Geldmitteln aus dem *Elizabeth Thompson Science Fund in Boston* zu Theil geworden ist.

Wolfenbüttel, im October 1895.

#### 4. *Beobachtungen über die Widerstandsänderung des Contactes zweier Leiter durch electrische Bestrahlung; von V. v. Lang.*

(Aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. Math.-naturw. Klasse; Bd. CIV. Abth. IIa, Juli 1895, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Durch Branly<sup>1)</sup> wurde die merkwürdige Thatsache bekannt, dass Bestrahlung mit electrischen Wellen den Widerstand von Glasröhren, die mit Metallfeilicht<sup>2)</sup> gefüllt sind, verringert und dass eine geringe Erschütterung der Röhre wieder den ursprünglichen Widerstand herstellt.

Lodge<sup>3)</sup> zeigte später, dass die erste Erscheinung, und zwar sehr eclatant auch eintritt, wenn zwei Metalle sich nur an einer einzigen Stelle berühren. Er hat dies mit einer Vorrichtung nachgewiesen, die aus einer flachen Spirale aus Eisendraht bestand, deren äusseres Ende gegen ein Stückchen Aluminiumblech gedrückt wurde mit Hülfe eines Armes, welcher auf das innere Ende der Spirale wirkte.

Diese Vorrichtung gestattet aber nicht leicht das Verhalten verschiedener Metalle zu untersuchen und da ich namentlich auch den Contact zweier Kohlenstücke prüfen wollte, so habe ich einen anderen Apparat benützt, welcher in umstehender Zeichnung ungefähr in einem Achtel der natürlichen Grösse abgebildet ist.

Auf einer Steinplatte befindet sich in horizontaler Stellung ein stärkeres Messinglineal, welches als einarmiger Hebel wirkt. Ein Ende dieses Lineals ist gabelförmig ausgeschnitten, um die Spitzen zu tragen, welche, in ein schweres Zinkstück eingreifend, die Drehungsaxe des Hebels bilden. An dem anderen Ende befindet sich eine Stahlplatte, mit welcher der Hebel auf dem oberen Ende einer verticalen Schraube aufliegt.

1) Branly, Compt. rend. 111. p. 785. 1890.

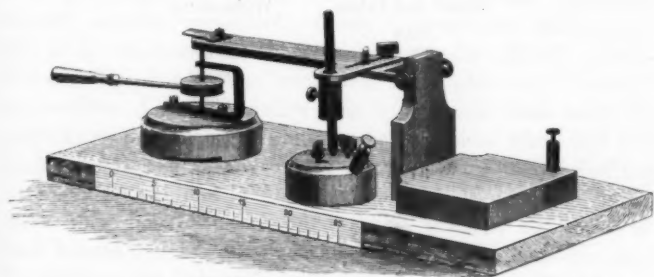
2) Sehr bequem ist es, einfach eiserne Schrauben zu benutzen, wie sie für Holz gebraucht werden. Die von mir verwendeten Schrauben waren beiläufig 0,1 g schwer.

3) Lodge, The work of Hertz and some of his successors. London 1894.

Diese Schraube bewegt sich in den beiden Armen eines zweimal rechtwinklig gebogenen Messingstückes; letzteres ist mit dem unteren Arme auf einem runden Zinkfusse befestigt.

Auf diese Weise ist der todte Gang bei der Bewegung der Schraube vermieden. Die Bewegung erfolgt durch einen Kopf, welcher zwischen den beiden, die Schraube fixirenden Armen, mit einer versenkten Gegenmutter an der Schraube befestigt ist. Um aber sehr feine Bewegungen ausführen zu können, sind in den Schraubenkopf von der Seite sechs Löcher gebohrt, in diese Löcher passt ein Stift, mit welchem ganz geringe Drehungen ermöglicht werden.

Nahe der Drehungsaxe des Hebels (die Arme desselben sind 5 und 25 cm lang) ist mit zwei Schrauben ein verschieb-



bares Messingstück befestigt, das seitwärts eine Hülse trägt, um in deren axialen Bohrung einen linearen Körper *A* in verticaler Stellung festklemmen zu können.

Der zweite Körper *B*, dessen Contact mit *A* studirt werden soll, muss mehr oder weniger eine plattenförmige Gestalt haben, derselbe wird auf einem zweiten runden Zinkfuss mit zwei Schrauben festgeklemmt. Will man den Contact eines Körpers mit Zink untersuchen, so ist es natürlich überflüssig erst eine Zinkplatte an dem Fusse zu befestigen. Dies ist der in der Zeichnung dargestellte Fall, welcher sich auf den Contact von Kohle und Zink bezieht.

Der zuletzt erwähnte Zinkfuss und das den Hebel tragende Zinkstück sind natürlich mit Klemmschrauben versehen, in welchen die zum Galvanometer führenden Drähte endigen. In

einen dieser Drähte muss ersichtlich noch ein Element, am besten ein kleines Trockenelement eingeschaltet werden.

Das benutzte Spiegelgalvanometer ist für objective Beobachtung eingerichtet und hat einen Widerstand von 7000 Ohm. Der zugehörige Richtmagnet wurde so gestellt, dass das Bild der Lichtquelle in der Ruhelage der Nadel gerade an dem einem Ende der Scala stand, welche im ganzen 60 Theilstriche in einer Entfernung von 1 cm hat. Der Abstand der Scala und der Lichtquelle vom Spiegel betrug ungefähr 70 cm. Wie weit die Empfindlichkeit des Instrumentes durch Entfernen der Rolle herabgebracht wurde, ergibt sich aus folgender Tabelle, welche die Ablesungen bei Einschaltung der nebenstehenden Widerstände in den Stromkreis angiebt.

Stand des Bildes	Widerstand
20,8	$\infty$
22	100000
25	30000
28	10000
31	7000
34	4000
37	2000
40	500
43	140
45	0

Um nun die in Frage stehende Erscheinung zu sehen, müssen die beiden Leiter *A*, *B* in Contact gebracht werden, aber so wenig, dass die Ablenkung der Galvanometernadel bei der angegebenen Empfindlichkeit kaum merkbar ist. Man findet diese richtige Stellung, indem man die Schraube vorsichtig nach abwärts bewegt und nach jeder kleinen Drehung eine Bestrahlung mit electrischen Wellen vornimmt. Hierzu eignen sich, wie Lodge angegeben, sehr gut die jetzt schon sehr verbreiteten Gasanzünder, Patent Clark, welche ja auf dem Principe der Toepler'schen Influenzmaschine beruhen.

Nicht unbequem und in der Wirkung ziemlich gleich stark sind für den angegebenen Zweck auch die Funken eines Electrophors, indem man den Deckel desselben mit einer abgeleiteten Messingkugel entladet. Bei den folgenden Versuchen wurden beide Arten, electrische Wellen zu erregen, an-

gewandt und der betreffende Apparat ungefähr in der Entfernung von  $\frac{2}{3}$  m vom Contactpunkte in Thätigkeit gesetzt.

Hat man durch Abwärtsbewegung der Schraube die empfindliche Stellung beim Contacte zweier Metalle erreicht, so schlägt nach der Bestrahlung die Galvanometernadel infolge des verringerten Widerstandes aus, kehrt aber sogleich in ihre Ruhelage zurück. Die empfindliche Einstellung ist nämlich verdorben und muss von Neuem aufgesucht werden; es ist dies ein sehr hindernder Umstand, besonders für die Demonstration der Erscheinung in Vorlesungen.

Die Untersuchung des Contactes zweier Kohlenstücke lehrte aber ein ganz anderes Verhalten kennen. Es wurden ein runder Kohlenstab (8 mm Durchmesser) und ein Stückchen einer Kohlenplatte, wie sie beide zu electricischen Versuchen benutzt werden, verwendet. Beide Kohlenstücke wurden vorher in Königswasser ausgekocht, um besonders Metall zu entfernen. Bei dem ersten, nach dem vorhergehenden Verfahren angestellten Versuche zeigte sich nun gleich, dass nach der Ablenkung das Lichtbild auf der Scala stehen blieb und erst nach einer leisen Erschütterung des Apparates in die Stellung zurückging, aus der es abgelenkt worden war. Der Contact hatte aber nicht seine Empfindlichkeit verloren und der Versuch konnte beliebig oft wiederholt werden, ohne dass eine neue Einstellung der Schraube nöthig gewesen wäre. Man hat so dasselbe Verhalten, wie es die Eingangs erwähnten, mit Metallfeilicht gefüllten Röhren Branly's zeigen.

Ich überzeugte mich aber bald, dass das eben beschriebene Verhalten der Kohle kein exceptionelles ist und dass, wenn man nur jede, auch die geringste Erschütterung vermeidet, die Metalle sich ebenso verhalten. Wenigstens habe ich dies in der Combination Zink-Zink, Aluminium-Aluminium und Aluminium-Zink constatirt. So z. B. wurde bei der letzten Combination durch die Entladung des Electrophordeckels das Bild von Theilstrich 20,8 bis zum Theilstrich 41 abgelenkt, was eine Verringerung des Widerstandes von fast  $\infty$  bis auf etwa  $380 \Omega$  bedeutet. Das Bild blieb in der abgelenkten Stellung und kehrte erst zurück, als der Deckel sachte auf den Electrophor zurückgelegt wurde. Hierbei standen aber Contactapparat und Electrophor auf zwei verschiedenen Tischen.

Bei der Untersuchung der Combination Zink-Zink hatte das Galvanometer eine etwas veränderte Aufstellung und die Nulllage der Nadel bei offenem Stromkreis war bei Theilstrich 19. Der Contact wurde nun so regulirt, dass die Nadel auf Theilstrich 22 zeigte. Die Entladungen des Gasanzünders brachten das Bild auf Theilstrich 31, ein leises einmaliges Klopfen mit der Fingerbeere auf den Seitensockel des Apparates führte das Bild wieder zurück zum Theilstrich 22. Ein zweiter Versuch ergab beziehungsweise die Ablesungen 33 und 25. Das Bild wurde hierauf durch Nähern des Gasanzünders bis Theilstrich 36 abgelenkt, durch das Rücken des Stuhles aber wieder auf 20 zurückgeführt. Von Neuem bis 40 abgelenkt, wurde es durch Teppichklopfen im Nachbarhause bis 34, durch Gehen in dem über dem Beobachtungsraume gelegenen Stockwerke, ganz auf 22 zurückgebracht.



5. *Ein Wort der Mathematik an die Energetik;*  
*von Ludwig Boltzmann.*

Wie in jeder Wissenschaft haben auch in der theoretischen Physik die Anschauungen im Verlaufe der Zeit die mannigfachsten Umwälzungen erfahren. Heutzutage strebt man zunächst eine möglichst klare, hypothesenfreie Beschreibung der Erscheinungen und Präcisirung der Gesetze derselben an; dieses Ziel haben sich Kirchhoff, von Helmholtz, Clausius (in seiner allgemeinen Wärmetheorie), Hertz, Lord Kelvin, Gibbs etc. gesteckt. Die Ansicht, dass auch Wärme, Electricität etc. einer mechanischen Erklärung fähig seien, wird dabei nicht zu Grunde gelegt oder spielt doch keine wesentliche Rolle. Nebenbei und ohne die Wichtigkeit der ersten Methode zu leugnen, suchte man sich namentlich mit grossem Erfolge von den Erscheinungen der Elasticität, des Flüssigkeitsdrucks, des Lichts und der Wärme aber auch von denen der Electricität und des Magnetismus (Maxwell) möglichst anschauliche, bisher ausschliesslich der Mechanik entnommene, Bilder zu machen, welche in der als Dogma längst nicht mehr anerkannten Ansicht gipfelten, dass die ganze Welt durch die Bewegung materieller Punkte darstellbar sei. Diese mechanischen Bilder blieben ihrer Natur nach unvollständig, aber auch die allgemein beschreibenden Theoreme bedurften, um sie eindeutig anwendbar zu machen einer etwas complicirten Begründung und Formulirung. Ich erwähne als Beispiel das Hamilton'sche Princip, den 2. Hauptsatz der Wärmelehre und die Gibbs'schen Theoreme, endlich die Maxwell-Hertz'schen Fundamentalgleichungen des Electromagnetismus.

Es glaubten nun in neuester Zeit einige Forscher alle diese Complicationen entbehren und die Fundamentalsätze in viel einfacherer Form aussprechen zu können. Da sie schliesslich zur Consequenz gelangten, dass die Energie das eigentlich Existirende sei, nannten sie sich Energetiker. Wir wissen nicht, ob unsere heutige Naturauffassung die zweckmässigste ist; daher ist das Streben einen allgemeineren und höheren

Gesichtspunkt, als den der heutigen theoretischen Physik zu erreichen, gewiss gerechtfertigt. Die heutigen Energetiker begnügen sich aber keineswegs mit diesem Streben, sondern sie behaupten, dass sie einen solchen höheren Gesichtspunkt bereits erreicht hätten und dass daher die Ausdrucksweise und die Methoden der theoretischen Physik schon heute ganz verlassen oder doch in den wesentlichsten Grundzügen verändert werden sollen, welche Behauptung ich im folgenden widerlegen zu können glaube. Die Bemerkung, dass ich die Gelehrten, deren Namen ich später erwähnen werde, persönlich zu meinen besten Freunden zählen zu dürfen hoffe, zahlreiche ihrer Leistungen zu den hervorragendsten wissenschaftlichen Arbeiten rechne und mich nur gegen ihre speciell energetischen Publicationen wende, wird genügen, um zu verhüten, dass späteren gegen irgend eine Schlussfolgerung oder mathematische Formel gerichteten Angriffen der mindeste persönliche Charakter beigelegt werde.

### I. Mechanik.

§ 1. Wir beginnen mit der am meisten bearbeiteten Disciplin der theoretischen Physik, der Mechanik. Ob die Bewegung der Körper eine Thatsache der direkten Wahrnehmung ist, oder ob nicht vielmehr in der Art und Weise, wie wir uns dieselbe denken, schon ein ganzes Gebäude von Hypothesen liegt, die wir halb unbewusst hinter den Thatsachen der directen Wahrnehmung construirt haben, kann dahingestellt bleiben, da die Energetik diese Frage ebenfalls nicht berührt, und es sich hier blos um die Darstellungen der Mechanik vom energetischen Standpunkte handelt.

§ 2. Mir ist blos eine derartige, in sich abgeschlossene Darstellung bekannt, nämlich die des Hrn. Helm.<sup>1)</sup>

Hr. Helm glaubt die mir unlösbar scheinende Aufgabe, sämtliche Bewegungsgleichungen der Mechanik aus einem einzigen Integrale (dem der Constanz der Energie) abzuleiten, dadurch gelöst zu haben, dass er den Unterschied zwischen Differentialen und Variationen fallen lässt. Seien  $x, y, z$  die Coordinaten eines materiellen Punktes von der Masse  $m$ , ferner  $x', y', z'$  deren Ableitungen nach der Zeit und  $X, Y, Z$

1) Helm, Ztschr. f. Math. u. Ph. 35. p. 307. 1890.

die Componenten der auf diesen Punkt wirkenden Kraft, so ist die lebendige Kraft  $T = \frac{1}{2} m (x'^2 + y'^2 + z'^2)$  und deren Differential  $dT = m(x'' dx + y'' dy + z'' dz)$ . Ferner ist das Arbeitsdifferential  $dA = X dx + Y dy + Z dz$ . Durch Gleichsetzung beider Differentiale folgt:

$$(m x'' - X) dx + (m y'' - Y) dy + (m z'' - Z) dz = 0.$$

Hier betrachtet nun Hr. Helm  $dx$ ,  $dy$  und  $dz$  als unabhängig und setzt  $dx$  von 0 verschieden, dagegen  $dy = dz = 0$ , wodurch er erhält:  $m x'' - X = 0$ . Da er aber früher  $dx = x' dt$ ,  $dy = y' dt$ ,  $dz = z' dt$  gesetzt hatte, so ist mit  $dy = dz = 0$  auch  $y' = z' = 0$  gesetzt worden. Aus Hrn. Helms Deduction folgt also bloß, dass für jene Zeiten, wo  $y' = z' = 0$  ist, die Relation  $m x'' = X$  besteht und dass ein Gleiches für die beiden anderen Coordinatenrichtungen gilt, keineswegs aber, dass die drei Gleichungen

$$m x'' - X = m y'' - Y = m z'' - Z = 0$$

allgemein gelten. Man kann in diesem einfachen Falle die drei Bewegungsgleichungen aus dem einen Energieprincipe durch Zuziehung gewisser allgemeiner Sätze z. B. des Superpositionsprincipes, des Principes der gleichen Beschaffenheit des Raumes nach allen Richtungen etc. gewinnen. Daher ist die Ableitung der Lagrangeschen Gleichungen durch Hrn. Helm noch schlagender.

§ 3. Hier bezeichnet Hr. Helm mit  $s_k$  eine verallgemeinerte Coordinate und  $s'_k$  deren Ableitung nach der Zeit, mit  $dA = \sum_k S_k ds_k$  die geleistete Arbeit, wenn wir uns auf den Fall beschränken, wo keine Gleichung zwischen den  $s_k$  besteht. Er findet

$$dT = \sum_k \frac{\partial T}{\partial s_k} ds_k + \sum \frac{\partial T}{\partial s'_k} ds'_k.$$

Da das Endergebniss durch die früheren Untersuchungen schon bekannt ist, so erhält Hr. Helm durch Nachahmung der durch die Variationsrechnung bedingten Umformung das richtige Resultat; doch scheint mir die Schlussweise, durch welche er dazu gelangt, ebenfalls nicht einwurfsfrei, da mit der Annahme, dass alle anderen  $ds$  bis auf  $ds_k$  verschwinden, wiederum die andere bedingt ist, dass auch alle anderen  $s'$  verschwinden. Derjenige, der das Schlussresultat nicht vorher kennt, würde

in der That statt der Helm'schen Transformation folgende näher liegende vornehmen. Er würde zunächst schreiben:

$$\frac{\partial T}{\partial s'_k} = \sum_i \frac{\partial^2 T}{\partial s'_k \partial s'_i} s'_i;$$

daraus würde analog wie früher  $x' dx' = x'' dx$  gesetzt wurde, folgen

$$\sum_k \frac{\partial T}{\partial s'_k} ds'_k = \sum_k \sum_i \frac{\partial^2 T}{\partial s'_k \partial s'_i} s''_i ds_i,$$

wo man, da sowohl  $k$  als auch  $i$  alle möglichen Werthe annehmen haben, auch die Buchstaben  $k$  und  $i$  vertauschen kann, gerade so, wie man im bestimmten Integrale die Integrationsvariablen bezeichnen kann, wie man will. Man kann also eben so gut schreiben:

$$\sum_k \frac{\partial T}{\partial s'_k} ds'_k = \sum_k \sum_i \frac{\partial^2 T}{\partial s'_k \partial s'_i} s''_i ds_k.$$

Setzt man dieses in die Gleichung

$$dT - dA = \sum_k \frac{\partial T}{\partial s_k} ds_k + \sum \frac{\partial T}{\partial s'_k} ds'_k - \sum_k S_k ds_k = 0$$

ein, so folgt:

$$\sum_k \frac{\partial T}{\partial s_k} ds_k + \sum_k \sum_i \frac{\partial^2 T}{\partial s'_k \partial s'_i} s''_i ds_k - \sum_k S_k ds_k = 0.$$

Ordnet man dies nach den  $ds_k$  und nimmt diese unabhängig voneinander an, so folgt:

$$\frac{\partial T}{\partial s_k} + \sum_i \frac{\partial^2 T}{\partial s'_k \partial s'_i} s'_i = S_k$$

für jeden Werth von  $k$  und man ist so durch Anwendung genau derselben Principien, durch welche Hr. Helm das richtige Resultat erhält, zu total falschen Gleichungen gelangt.

§ 4. Hr. Ostwald behandelte bei verschiedenen Gelegenheiten die Ableitung der Grundgleichungen der Mechanik aus den Principien der Energetik.<sup>1)</sup> Doch gab er nirgends eine consequente Durchführung, überall nur Andeutungen. Als Beispiel, wie sehr deren Verständniss durch ihre dem Mathematiker ungewöhnliche Behandlungsweise erschwert wird, führe ich, ausser dem schon von Hrn. Sophus Lie besprochenen Principe des ausge-

1) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie 2. p. 1—39. Viele Abh. in d. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1891—1895.

zeichneten Falles hier noch ein Paar ganz concrete Specialfälle an. Sei  $\frac{1}{2} m v^2$  die lebendige Kraft eines sich im Kreise bewegenden Trabanten,  $j M m / r^2$  die Anziehung des Centralkörpers, daher  $C - j M m / r$  die potentielle Energie. Man weiss, dass nach dem Principe der stationären Wirkung

$$\delta W = \delta \int_0^{\tau} \left( \frac{m v^2}{2} - C + \frac{j M m}{r} \right) dt = 0$$

sein muss. Dass hier die potentielle Energie das entgegengesetzte Vorzeichen erhalten muss, sowie dass  $\tau$  constant betrachtet werden muss, wird bekanntlich aus Hamiltons Principien bewiesen. Gewöhnlich betrachtet man auch Ausgangspunkt und Endpunkt der Bewegung als unveränderlich. Diese Bedingung ist überflüssig, wenn die ursprüngliche und variirte Bahn beide geschlossen sind.<sup>1)</sup> Das Integrale, über die ursprüngliche Kreisbahn erstreckt, hat den Werth

$$W = \tau \left( \frac{m v^2}{2} - C + \frac{j M m}{r} \right).$$

Geht man zu einer unendlich nahen Kreisbahn über, so muss

$$\delta W = \delta \left[ \tau \left( \frac{m v^2}{2} - C + \frac{j M m}{r} \right) \right] = 0$$

sein, wenn  $\tau = 2 \pi r / v$  constant ist, woraus sofort

$$\frac{j M m}{r^2} = \frac{m v^2}{r}$$

folgt. Hier ist jeder Schritt in den allgemeinen Regeln vorgezeichnet, sie müssen zum richtigen Resultat führen.

Hr. Ostwald dagegen<sup>2)</sup> schliesst einfach aus dem Principe der virtuellen Energien, dass

$$(1) \quad d \left( \frac{m v^2}{2} \right) = d \left( C - \frac{j M m}{r} \right)$$

sein muss. In anderen Fällen (z. B. beim Gleichgewichte am Hebel oder zwischen dem Gewichte eines Stempels und der Volumenenergie eines Gases) muss die Summe der Aenderungen aller Energien, hier dagegen muss die Differenz verschwinden. Bei Anwendung des Hamilton'schen Principes ist der Grund

1) Sitzungsber. d. Wien. Akad. 53. p. 213, 8. Febr. 1866; 75. p. 76, 11. Jan. 1877, Abschn. III.

2) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie 2. p. 26.

davon klar. Ich zweifle nicht, dass Hr. Ostwald nachträglich für diese verschiedene Art der Behandlung einen ad hocersonnenen Grund finden wird, aber weder hiefür noch dafür, dass zur Gleichung (1) gerade die Bedingung  $\tau = 2\pi r/v = \text{const.}$  kommen muss, sehe ich einen Grund in den Principien seiner Theorie. Man würde ein anderes Resultat erhalten, wenn man zur Gleichung (1) die Bedingung hinzunähme, dass die doppelte Flächengeschwindigkeit  $vr$  oder die Grösse  $v^a r^b$  constant sein müsse. Es würde sich darum handeln zu zeigen, dass die richtige Gleichgewichtsbedingung aus den Principien der Theorie vorher gesehen werden konnte; dass das gewünschte Resultat folgt, wenn man die gerade dazu führende Bedingungsgleichung auswählt, ist ja selbstverständlich.

Bei einer andern Gelegenheit bemerkt Hr. Ostwald (Allg. Chemie p. 488), dass wir nicht den absoluten Werth von  $v^2$ , sondern bloß die Differenz  $v_1^2 - v_0^2$  bestimmen können. Da wir aber offenbar auch  $v_1 - v_0$  bestimmen können, so liesse sich, wenn die Differenz  $v_1^2 - v_0^2$  bestimmt wäre,  $v_1$  und  $v_0$  absolut berechnen, was der Erfahrung widerspricht.

Die absonderliche Thatsache, dass bei der kinetischen Energie die Intensität ein Vector ist und zwei Körper mit gleicher Geschwindigkeit erst dann im Gleichgewichte sind, wenn auch deren Richtung dieselbe ist, sei hier nur kurz erwähnt.

§ 5. Bei diesem Stand der Dinge mag man es entschuldigen, wenn ich auf die Gefahr hin, zu irren, selbst Hrn. Ostwald's Ideen einheitlich zu fassen suche. Man kann die Mechanik, wie ich glaube, einwurfsfrei aus folgenden Principien erhalten:

1. Die mechanischen Systeme bestehen aus materiellen Punkten, deren kinetische Energie in bekannter Weise gleich  $\frac{1}{2} \sum m v^2$  ist und deren potentielle (Distanz-)Energie eine Summe von Functionen der Entfernung je zweier ist.

2. Wenn alle materiellen Punkte anfangs ruhen, so bewegen sie sich während des nächst folgenden unendlich kleinen Zeittheilchens so, dass unter Wahrung des Energieprincipes ein Maximum potentieller Energie sich in kinetische umwandelt.<sup>1)</sup>

1) Carl Neumann, Das Ostwald'sche Axiom. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 13. Juni 1892.

3. Wenn sich die materiellen Punkte schon anfangs bewegen, so superponirt sich die Geschwindigkeit, welche sie schon haben, während jedes Zeitmomentes mit der, welche sie nach 2 erhalten würden, wenn sie sich zu Anfang des betreffenden Zeitmomentes in gleicher relativer Lage in Ruhe befänden.

Eine zweite einwurfsfreie Begründung der Mechanik erhält man, wenn man nach Hrn. M. Planck annimmt, dass das Energieprincip für die Bewegung jedes materiellen Punktes in jeder der drei rechtwinkligen Coordinatenrichtungen separat gilt.<sup>1)</sup> Allein alle diese Begründungen scheinen mir keineswegs zu leisten, was die Energetik verspricht. Denn erstens stellen sie alle die Hypothese an die Spitze, dass die Körper aus materiellen Punkten bestehen, welche sonst von der Energetik als die am wenigsten berechnigte Beschränkung der Freiheit unseres Denkens bezeichnet wird. Eine directe Ableitung der allgemeinen Euler'schen Bewegungsgleichungen für starre Körper, der Gleichungen der Elasticitätslehre und Hydrodynamik aus energetischen Principien, ohne den Umweg über die atomistische Hypothese ist mir nicht bekannt. Zweitens fördern sie nicht im mindesten unseren Einblick in die Principien der Mechanik; sie legen keine allgemeinen, auch in der übrigen Energetik geltenden Sätze zu Grunde, sondern schliessen sich ganz der alten Begründung der Mechanik an, die sie nur in wenig glücklicher Weise theilweise in die Sprache der Energetik einkleiden. Das Princip des Maximums des Umsatzes wird seiner universellen Bedeutung von vornherein durch die Beschränkung beraubt, dass es nur für den ersten Uebergang vom Zustande vollkommener Ruhe zu dem sehr kleiner Bewegung gilt; das Superpositionsprincip als allgemeines Naturprincip hinzustellen, schiene mir sehr verfrüht; zudem wird es durch die Forderung seiner gesonderten Anwendbarkeit auf die drei verschiedenen Coordinatenrichtungen zur reinen Abstraction, da ja die Coordinatenachsen doch nur in unserer Phantasie existiren. Ausserdem ist noch, wenn mehrere materielle Punkte existiren, die Trennung der verschiedenen Arbeiten, welche jeder einzelne Punkt bei seiner Bewegung leistet, willkürlich.

1) Planck, Das Princip d. Erhalt. d. Energie, Teubner 1887. p. 148.



§ 6. Im grellen Gegensatze zu den jetzt besprochenen Ausführungen der Energetiker, welche den Uebergang von der allgemeinen Energielehre zur Lehre von den Bewegungen und Gestaltsänderungen der uns continuirlich scheinenden Körper nur durch die Hypothese der Existenz materieller Punkte finden, steht die neueste Anschauung Hr. Ostwald's, nach der die Energie das eigentliche Seiende sei und eines besonderen irgendwie benannten Trägers garnicht bedürfe. Ich gebe das letztere von der Wärmeenergie, solange diese für sich allein betrachtet wird, zu. Aber schon bei Erklärung oder sagen wir Beschreibung der Gesetze der kinetischen Energie stösst man auf eine Schwierigkeit, welche meines Wissens noch nicht bemerkt worden ist. Obwohl dieselbe eigentlich mehr philosophischer Natur ist, will ich doch den Versuch wagen, sie hier begreiflich zu machen.

Betrachten wir die Wärme als das ursprünglich Gegebene oder wenn man will Seiende. Wir können dann annehmen, dass sie an verschiedenen Stellen des Raumes in verschiedener Menge vorhanden sein kann, sowie, dass sie von Ort zu Ort wandern kann. Um die Gesetze dieser Wanderung zu beschreiben, führen wir die Begriffe der Temperatur, Wärmecapacität etc. ein und nehmen als erfahrungsmässig gegeben an, dass die Wärmecapacität selbst wieder an einer bestimmten Stelle des Raumes nicht zu allen Zeiten dieselbe bleibt, sondern unabhängig von der Wärme selbst, aber ebenfalls nach festen Gesetzen sich verändern oder von einem Ort zum andern wandern kann. Wir haben dann eine ebenso klare Beschreibung der reinen Wärmephänomene, als wenn wir sagen, die Materie sei das Existirende und die Wärme eine Eigenschaft derselben.

Nun wollen wir aber in gleicher Weise die Gesetze der kinetischen Energie zu beschreiben suchen. Diese sei das ursprünglich Gegebene, also nicht weiter Definirbare. Sie sei an verschiedenen Stellen des Raumes in verschiedenem Grade vorhanden. Die Massen seien bloss Zahlenfactoren, welche wir verschiedenen Stellen des Raumes zuschreiben um die Gesetze der Wanderung der kinetischen Energie beschreiben zu können. Nichts hindert uns nun anzunehmen, dass die Werthe dieser durch den Begriff der kinetischen Energie erst definirten



Zahlenfactoren sich mit der Zeit nach bestimmten Gesetzen ändern oder auch, dass ein bestimmter Werth mit einer gewissen Geschwindigkeit von Punkt zu Punkt im Raume fortwandert; allein völlig unstatthaft ist es, jetzt das ursprünglich Existirende, die kinetische Energie, wieder als das Product des halben Werthes dieses Zahlenfactors (der halben Masse) in das Quadrat der Geschwindigkeit zu definiren, mit welcher dieser Werth im Raume von Punkt zu Punkt fortschreitet, während vordem der Begriff der Masse aus dem der kinetischen Energie abgeleitet wurde. Dies ist ein logischer Widerspruch, eine *Contradictio in adiecto*, oder, wenn man lieber will, eine die Erscheinungen unzweckmässig beschreibende Ausdrucksweise. Wenn ich zuerst sage: die kinetische Energie ist das einfache, ursprünglich Seiende, nicht weiter Beschreibbare und dieselbe, als das Product des Capacitätsfactors desjenigen Raumes, in welchem sie existirt, in das Quadrat der Geschwindigkeit beschreibe, mit welcher dieser Wert des Capacitätsfactors von Punkt zu Punkt fortwandert, so liegt hier ein unlösbarer Widerspruch vor.

Definire ich die kinetische Energie als das ursprünglich Gegebene, so mache ich offenbar einen grossen Fehler, wenn ich, wie es Hr. Ostwald in seinen soeben citirten Schriften zu thun scheint, blos Gesetze für die Ortsveränderungen der Massen aufstelle und die kinetische Energie als das Product der halben Masse in das Geschwindigkeitsquadrat der betreffenden Ortsveränderungen definire. Ich müsste im Gegentheil Gesetze für die Wanderungen der kinetischen Energie selbst im Raume aufstellen; bei Aufstellung derselben müsste ich dann irgendwo einen durch Zahlen ausdrückbaren Begriff (die Masse  $m$ ) einführen und es müsste sich dann hinterher als Erfahrungsthatsache (Naturgesetz) ergeben, dass jedesmal, wo kinetische Energie ist, der Werth dieses Zahlenfactors im Raume fortwandert und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche gleich der Quadratwurzel aus einem Bruche ist, dessen Nenner jene Zahl  $m$  und dessen Zähler der doppelte Werth der Energie ist.

Aus den obigen Ausführungen dürfte klar hervorgehen, wie weit wir noch von einer einwurfsfreien Naturbeschreibung vom energetischen Standpunkte entfernt sind und dass die

Energetiker, während sie die bisher übliche Darstellungsweise der theoretischen Physik wegen einiger (wie ich zeigen werde vielfach eingebildeter) Schwierigkeiten als abgethan erklären, selbst viel grössere Schwierigkeiten einführen.

## II. Wärmelehre.

§ 7. War auf dem Gebiete der reinen Mechanik die Energetik fast vollkommen unfruchtbar, so hat sie auf dem der Thermodynamik zahlreiche neue Ausdrucksformen, auch hie und da materiell (oder soll ich sagen energetisch?) Neues hervorgebracht. Wir wollen untersuchen welche Bedeutung diese Resultate haben. Das Differential der zugeführten Energie irgend einer Art wurde seit jeher in der Form  $J dM$  dargestellt, ja es muss schon aus mathematischen Gründen diese Form haben. Die physikalischen Eigenschaften der Grössen  $J$  und  $M$  wurden auch bereits seit langem besonders von Gibbs erkannt, den ich nicht zu den Energetikern zähle, da er nirgends eine wesentliche Abweichung von den bisherigen Anschauungen und Darstellungsformen der theoretischen Physik empfiehlt.

Von der Energetik neu eingeführt ist vor allem die Zerlegung des Gesamtbesitzes eines Körpers an irgend einer Energieart, z. B. an Wärme in zwei Factoren. Dieselbe findet sich an vielen Orten (siehe viele Abhandlungen in der sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften) doch am ausführlichsten dargestellt in Hrn. Ostwald's Lehrbuch der allgemeinen Chemie, II, p. 490. Gerade die Unbestimmtheit der Grundlage der betreffenden Untersuchungen und die damit verbundene Unklarheit der sich daran anschliessenden Betrachtungen erschwert in hohem Grade deren Widerlegung. Ich muss mich darauf beschränken an einzelnen Beispielen Unrichtigkeiten nachzuweisen, ohne damit etwa den Resultaten von Hrn. Ostwald an anderen Orten zuzustimmen.

Hr. Ostwald setzt p. 492 die Wärmeenergie eines vollkommenen Gases

$$E = U_1 + R(t + 273) \ln \frac{v}{v_0},$$

wobei  $R$  und  $v_0$  Constanten,  $v$  und  $t$  das Volumen und die

Celsiustemperatur,  $U_1$  eine Function der Temperatur und  $\ln$  den natürlichen Logarithmus bedeutet. Hieraus findet er

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dU_1}{dt} + R \ln \frac{v}{v_0}.$$

Er sagt, dass er bei constanter Entropie  $s$  differentiiren wollte, während er factisch bei constantem  $v$  differentirt hat. Es müsste also  $s$  nur Function von  $v$  sein, worauf auch p. 491, Z. 11 v. o. und p. 493, Z. 11 v. u. hinzudeuten scheint. Dem widerspricht aber direct der Wert

$$s = s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0},$$

den Hr. Ostwald selbst auf p. 497 findet. Eins von beiden, die Differentiation oder dieser Werth von  $s$  muss nothwendig falsch sein.

§ 8. Ferner zerlegt Hr. Ostwald die gesammte Energie eines Gases, welche erfahrungsmässig der absoluten Temperatur  $T$  proportional ist, also den einfachen Werth  $\gamma T$  hat. in zwei Theile, die Volumenenergie  $\Phi = C - RT \ln(v/v_0)$  und die Wärmeenergie, für welche der complicirte Werth  $E = \gamma T - C + RT \ln(v/v_0)$  übrig bleibt. Von dieser nicht in der Natur der Vorgänge gelegenen Zerlegung, weicht er selbst wieder ab, indem er p. 494 und 495

$$c = \frac{dQ}{dT}, \quad ds = \frac{dQ}{T}$$

und sogar  $Q = sT$  setzt, statt wie anfangs

$$c = \frac{dE}{dT}, \quad ds = \frac{dE}{T}, \quad E = sT$$

zu schreiben. Aus seinen Angaben ist nicht zu erkennen, ob  $s$  die in dem bekannten gewöhnlichen Sinne verstandene Entropie oder eine ganz neue von Hrn. Ostwald eingeführte Function ist.

Selbstverständlich, weil durch Erfahrung begründet, ist die Zerlegung der gesammten zugeführten Wärme in die auf äussere Arbeitsleistung und die auf Vermehrung der inneren Energie verwendete. Diejenigen Theile der alten Wärmetheorie, welche an das mechanische Bild anknüpfen, müssen die letztere Wärme in die auf Erhöhung der kinetischen Energie der Molecüle und die auf innere Arbeitsleistung ver-

wendete zerlegen. Clausius z. B. that dies, indem er zwischen der wirklichen und wahren Wärmecapacität unterschied. Wenn nun die Energetiker diese Zerlegung als nicht in der Erfahrung begründet verwerfen, so sollten sie nicht wieder eine durch Erfahrung ebenso unbegründete Zerlegung der gesamten in einem Körper enthaltenen Wärmeenergie vornehmen, deren Schwierigkeit sie selbst zugeben (Hrn. Ostwald's jetzt immer citirtes Lehrbuch p. 495, Z. 5 v. o) und welche schon in dem einfachen Falle der vollkommenen Gase so unnatürlich ausfällt.

§ 9. Gehen wir mehr in's Specielle ein, so kommen wir auf noch grössere Schwierigkeiten.

Auf p. 494 heisst es: Ist in einem Gebilde Energie mit einer anderen Energie im Gleichgewichte, so herrscht die Beziehung  $s dT = c di$ . Da müssten doch  $c$  und  $i$  Capacität und Intensität einer anderen Energie sein. Es wird aber  $c di = dQ$  gesetzt; und unter  $s dT$  wird auch nichts anderes als  $dQ$  verstanden. Wie kann aus dieser Identität, das neue Resultat folgen, dass  $dQ/Q = dT/T$  ist? Entsprechend wird nun  $Q = cT$  gesetzt, während früher  $E = cT$  war. In der Formel

$$dE = c di = s dT$$

stellte  $dE$  die bei constantem  $s$  zugeführte Wärme,  $dT$  den dadurch erzeugten Temperaturzuwachs dar (p. 490, Z. 14 v. o.), während jetzt p. 494, Z. 5 v. o.  $dQ$  gleich der Differenz der beiden adiabatisch bei einem zwischen den Temperaturen  $T$  und  $T + dT$  vorgenommenen Kreisprocesse entzogenen bez. zugeführten Wärmen ist. Die beiden Gleichungen  $dQ/Q = dT/T$ , welche Ostwald p. 494, einerseits Z. 5, andererseits Z. 17 v. o. aufstellt, sind zwar der Form nach identisch, aber die Buchstaben haben in beiden eine ganz andere Bedeutung. Ueberdies gilt für den Kreisprocess die Gleichung nur dann, wenn dabei das Maximum von Arbeit gewonnen wird, d. h. wenn er umkehrbar vorgenommen wird. Wenn nicht, so kann auch  $dQ/Q = dT/2T$  ja sogar  $dQ = 0$  sein. Wie verhält es sich mit dem Ungleichheitszeichen in diesen Fällen, wo nicht die Summe, sondern die Differenz der Energiedifferentiale gleich Null ist? Ich kann, wie schon bemerkt, die betreffenden Ausführungen Hrn. Ostwald's nicht genauer discutiren, weil ich seinen Gedankengang nicht verfolgen kann.

§ 10. Aehnlich geht es mit der Anwendung derselben Gleichung auf p. 499. Hier kommen in der That zwei Energiearten in's Spiel und Hr. Ostwald sieht einen besonderen Fortschritt darin, die bekannte Gleichung

$$\frac{l}{T(v_1 - v_2)} = \frac{dp}{dT}$$

aus seinen Formeln gewissermaassen hervorzaubern zu können. Es kann sich doch wohl nicht darum handeln, ob sich aus Hrn. Ostwald's Prämissen irgendwie etwas ableiten lässt, was beiläufig die Form dieser Gleichung hat. Eine solche Verwendung des Analogieprincipes würde jedem präzisen Denken ein Ende machen. Wir können nur fragen, ob er klare Regeln angegeben hat, aus denen die fragliche Gleichung mit Nothwendigkeit folgt.

Er beruft sich auf p. 25 und 35. Allein weder dort noch in der sächsischen Gesellschaft vom 8. Juni 1891 p. 276 ist die Fassung klar, doch scheint sich das an allen diesen Stellen formulierte Princip auf den Fall zu beziehen, dass eine kleine Energiemenge in einem Gebilde eine andere Form annimmt. Solche Fälle sind z. B. folgende:

An der gleicharmigen oder ungleicharmigen (römischen) Waage sinke ein Gewicht  $P_1$  und  $dh_1$ , ein anderes  $P_2$  erhebe sich um  $dh_2$ , d. h. es sinkt um  $-dh_2$ . Dann wächst die Energie des ersten Gewichts (des Systems Erde, Gewicht) um  $dE_1 = -P_1 dh_1$ , die des anderen um  $dE_2 = +P_2 dh_2$  und es ist für den Fall des Gleichgewichts  $dE_1 + dE_2 = 0$ .

Ein sich ausdehnendes Gas hebe ein Gewicht  $P$  um  $dh$ . Die Energie des Gases wächst um  $dE_1 = -p dv$ , die des Gewichts um  $dE_2 = +P dh$ . Es ist wieder  $dE_1 + dE_2 = 0$ .<sup>1)</sup>

In dem Beispiele, dass uns jetzt beschäftigt, handelt es sich im einfachsten Falle um ein Gefäß, welches die Masse  $m_1$  flüssigen Wassers und die Masse  $m_2$  gesättigten Wasserdampfes enthält. Irgend eine virtuelle Veränderung der Energievertheilung wird im allgemeinen die Temperatur um  $dT$  erhöhen. Wir nehmen erstens an, dies geschehe durch Zufuhr der

1) Dass Hr. Ostwald bei Ableitung der Formel für der Centrifugalkraft gerade so wie jetzt wiederum bei Betrachtung der Coexistenz zweier Phasen  $dE_1 - dE_2 = 0$  schreibt, wurde schon bemerkt.

Wärmengemenge  $dQ$  bei constantem Volumen. Dann würde ein dreifacher Energieumsatz stattfinden. Die Wärmengemenge  $dQ$  würde einem äusseren Reservoir entzogen. Davon würde der Wassermenge  $m_1$  die Wärmengemenge  $m_1 \gamma_1 dT$ , der Dampfmengemenge  $m_2$  die Wärmengemenge  $m_2 \gamma_2 dT$  zugeführt; eine dritte Wärmengemenge würde zur Verwandlung einer kleinen Wassermengemenge in Dampf verwendet. Die beiden specifischen Wärmen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  von Wasser und Dampf beziehen sich bekanntlich weder auf constantes Volumen, noch auf constanten Druck, sondern auf eine Erwärmung, wobei zwischen Druck und Temperatur die für den gesättigten Dampf geltende Beziehung besteht. Welche sind nun die Energien, deren Zuwächse Hr. Ostwald auf p. 499 gleich  $v_1 dp$ ,  $v_2 dp$ ,  $s_1 dT$  und  $s_2 dT$  setzt?

Ein anderer Energieumsatz würde darin bestehen, dass das Volumen unseres Gefässes adiabatisch um  $dv$  verkleinert würde. Dann würde die äussere Arbeit  $p dv$  (natürlich nicht  $v dp$ ) dem Gemische zugeführt. Von derselben würde wieder der Betrag  $m_1 \gamma_1 dT$  auf Erwärmung des Wassers, der Betrag  $m_2 \gamma_2 dT$  auf Erwärmung des Dampfes und ein dritter Theil auf Verdampfung einer kleinen Wassermengemenge verbraucht.

Die Aufgabe durch exacte Analyse dieser Vorgänge seine Gleichung abzuleiten, hat Hr. Ostwald offenbar nicht gelöst.

Genügt Hrn. Ostwald's Motivirung, um die in Rede stehende Gleichung zu beweisen, so kann ich mit ebensoviel Recht folgendermaassen schliessen: ich erwärme ein Gas bei constantem Volumen um  $dT$ . Dabei steigt der Druck um  $dp$ . Nach Hrn. Ostwald muss  $s dT = v dp$  sein, also  $s = dp / dT$ , wobei der Differentialquotient bei constantem Volumen zu verstehen ist. Nun ist aber bei constantem Volumen  $dp/dT = R/v$ . Es ist also für ein ideales Gas  $s = R/v$ . Dieses Resultat ist aber offenbar falsch.

§ 11. Ich glaube überdies noch den Beweis liefern zu können, dass Hrn. Ostwald's Gleichung auf p. 499 nicht einmal richtig ist. Herr Ostwald schreibt nur die Differenz der für Wasser und Dampf geltenden Gleichungen

$$(s_1 - s_2) dT = (v_1 - v_2) dp.$$

Es ist traurig genug, dass ich nicht einmal völlig klar ge-

worden bin, ob aus Hrn. Ostwald's Principien auch die Richtigkeit jeder für Wasser, bez. Dampf allein geltenden Gleichung

$$(2) \quad s_1 dT = v_1 dp, \quad s_2 dT = v_2 dp.$$

folgt oder nicht; doch scheint Hr. Ostwald das erstere zu glauben, da er die Bildung der Differenz bloss damit motivirt, dass man den Gesamtwert der Entropie nicht angeben kann. Trotzdem kann man, wenn die Gleichungen (2) gelten, daraus eine Reihe von Consequenzen ziehen. Es müsste dann

$$s_1/v_1 = s_2/v_2 = dp/dT$$

sein. Da nun  $v_1$ ,  $v_2$  und  $dp/dT$  experimentell bestimmbar sind, so müssten die zu  $s_1$  und  $s_2$  hinzutretenden Constanten bestimmbar sein. Diese von vorneherein widersinnige Consequenz würde einen Mathematiker zur Annahme eines principiellen Fehlers veranlassen. Da es aber den Physiker vielleicht wenig berührt, wenn uns hier plötzlich eine Bestimmung der Entropieconstante gegeben wird, so wollen wir die Consequenzen der Gleichungen (2) weiter verfolgen. Es müsste die Proportion bestehen:

$$s_1 : s_2 = v_1 : v_2.$$

Die Unstatthaftigkeit dieser Proportion liesse sich leicht erweisen. Ich ziehe es jedoch, um jeden Zweifel über die Unrichtigkeit der Gleichungen (2) zu heben, vor, in der nun folgenden Tabelle für Wasser und Wasserdampf die 4 Grössen  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $v_1 dp/dT$  und  $v_2 dp/dT$  zusammenzustellen, deren Berechnung ich der Gefälligkeit meines Assistenten Hrn Dr. Jäger verdanke. Dabei wurde  $v_2$  aus dem Boyle-Charles'schen Gesetz gefunden,  $v_1$  und  $dp/dT$  den Regnault'schen Tabellen entnommen,  $s_2$  nach der Formel in Ostwald's Lehrbuch der allgemeinen Chemie II p. 498 berechnet, deren Richtigkeit ebenfalls von der Giltigkeit des Boyle-Charles'schen Gesetzes abhängt. Für das flüssige Wasser kann in der Gleichung

$$dQ = \gamma_v dT + p dv$$

das zweite Glied wegfallen (die genauere Rechnung zeigt, dass  $p dv$  etwa  $10^5$ mal kleiner, als  $\gamma_v dT$  ist) und  $\gamma_v = \gamma_p$  gesetzt werden. Somit wird

$$s_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int \gamma_p \frac{dT}{T} = \gamma_p \log \text{nat } T + C,$$



indem auch  $\gamma_p$  für alle Temperaturen als constant angesehen werden kann. Die willkürliche Constante wurde unter Annahme der Richtigkeit der Gleichungen (2) für die Temperatur 100° bestimmt. Die Columnne unter  $v_2 dp/dT$  kann auch für  $(v_2 - v_1) dp/dT$  als gültig angesehen werden, da  $v_1$  gegen  $v_2$  sehr klein ist.

$t$	$s_1$	$v_1 \frac{dp}{dT}$	$s_2$	$v_2 \frac{dp}{dT}$	$s_2 - s_1$
0° C.	- 13300	0,34	80600	94600	93900
5	- 12500	0,45	79400	90300	91900
10	- 11800	0,61	78100	88600	89900
15	- 11000	0,81	76000	87000	87900
20	- 10200	1,07	75800	85300	86100
25	- 9600	1,40	74700	83600	84300
30	- 8900	1,82	73600	82000	82600
35	- 8200	2,33	72700	80400	80900
40	- 7500	2,96	71700	78800	79200
45	- 6800	3,72	71000	77300	77800
50	- 6100	4,64	70100	75800	76100
55	- 5500	5,7	69100	74300	74600
60	- 4900	7,0	68300	72900	73200
65	- 4300	8,6	67500	71500	71800
70	- 3600	10,3	66800	70100	70400
75	- 3000	12,4	66100	68800	69100
80	- 2400	14,8	65400	67500	67800
85	- 1800	17,5	64800	66200	66600
90	- 1200	20,8	64100	65200	65300
95	- 600	24,3	63500	64000	64100
100	+ 28,4	28,4	62900	62900	62900
110	+ 1200	38,4	61900	61300	61800
120	+ 2200	50	60800	58900	58600
130	+ 3300	65	59900	57000	56600
140	+ 4300	83	59000	55300	54700
150	+ 5300	105	58200	53800	52900
160	+ 6300	131	57500	52200	51200
170	+ 7300	161	56800	50600	49500
180	+ 8200	196	56100	49200	47900

Wie man sieht, stimmen die Werthe der beiden letzten Columnen genügend überein. Da sich hierin eine bekannte Consequenz der mechanischen Wärmetheorie ausspricht, so beweist dies, dass die gemachten Vernachlässigungen gestattet sind. Hingegen lassen sich die Werthe der zweiten und dritten Columnne absolut nicht in Uebereinstimmung zu bringen, und auch zwischen jenen der vierten und fünften haben wir so bedeutende Abweichungen, dass sie unmöglich aus den gemachten Vernachlässigungen erklärt werden können. Damit ist aber auch die Unrichtigkeit der Gleichungen (2) erwiesen.



Eine genauere Formel für die Entropie des flüssigen Wassers kann folgendermaassen gefunden werden. Wir gehen von einer beliebigen Temperatur  $T$  und einem beliebigen Drucke  $p$  aus. Die Wärme, welche der Masseneinheit flüssigen Wassers zugeführt werden muss, um die Temperatur um  $dT$ , den Druck um  $dp$  zu steigern, wobei deren ursprüngliches Volumen  $v$  und  $dv$  wachsen soll, schreiben wir in der Form  $dQ = \gamma_v dT + p dv$ . Beim Atmosphärendruck  $p_0$  sei  $v = f$ , wobei  $f$  eine Function von  $T$  ist. Bei der Temperatur  $T$  und einem anderen Drucke sei  $v = f - \omega(p - p_0)$ , wobei der Compressionscoefficient  $\omega$  ebenfalls eine Function der Temperatur ist. Suchen wir hieraus  $p$  und substituiren es in dem Ausdrucke für  $dQ$ , so folgt:

$$(3) \quad dQ = \gamma_v dT + \left(p_0 + \frac{f - v}{\omega}\right) dv.$$

Wir betrachten hier  $T$  und  $v$  als die independenten Variabeln. Da  $dQ/T$  ein vollständiges Differential sein muss, so hat man

$$\frac{1}{T} \frac{\partial \gamma_v}{\partial v} = \frac{d\left(\frac{f + \omega p_0}{\omega T}\right)}{dT} - v \frac{d\left(\frac{1}{\omega T}\right)}{dT}.$$

Daraus folgt durch Integration:

$$\gamma_v = -\frac{v^2}{2} T \frac{d\left(\frac{1}{\omega T}\right)}{dT} + v T \frac{d\left(\frac{f + \omega p_0}{\omega T}\right)}{dT} + \varphi,$$

wobei  $\varphi$  wieder eine Function von  $T$  allein ist, welche sich aus der specifischen Wärme  $\gamma_p^0$  beim constanten Atmosphärendruck  $p_0$  bestimmt. Bei constantem Atmosphärendruck ist  $v = f$ ,  $dv = f' dT$ , wenn  $f'$  die Ableitung der Function  $f$  ist. Daraus folgt

$$dQ = \gamma_v dT + p_0 f' dT, \quad \gamma_p^0 = \frac{dQ}{dT} = \gamma_v + p_0 f'.$$

Substituirt man für  $\gamma_v$  obigen Werth und für  $v$  den Werth  $f$ , so folgt

$$\varphi = \gamma_p^0 - p_0 f' + \frac{f^2}{2} T \frac{d\left(\frac{1}{\omega T}\right)}{dT} - f \cdot T \frac{d\left(\frac{f + \omega p_0}{\omega T}\right)}{dT}.$$

Hiermit ist  $\varphi$  als Function von  $T$  bestimmt. Substituirt man diesen Werth wieder in die allgemeine Gleichung (3), und den betreffenden Werth in die Gleichung

$$s_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int \left[ \frac{\gamma_p}{T} dT + \left( \frac{p_0}{T} + \frac{f-v}{\omega T} \right) dv \right],$$

so findet man nach einigen leichten Reductionen:

$$s_1 = \int \frac{\gamma_p^0}{T} dT - \frac{(v-f)^2}{2\omega T} + \frac{(v-f)p_0}{T} + \text{const.}$$

Auch wenn nach dieser Formel gerechnet wurde, erwiesen sich die Zusatzglieder, sowie die Veränderlichkeit der Grösse  $\gamma_p^0$  mit der Temperatur als verschwindend klein, sodass mit genügender Annäherung  $s_1 = \gamma_p^0 \log \text{nat } T + C$  gesetzt werden kann.

§. 12. Auf Grund der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie, wie sie von Clausius und Lord Kelvin präcisirt wurden, bewies Hr. Gibbs, dass, wenn der Zuwachs  $dE$  der Energie eines Körpers beim Uebergange von einem stationären in einen unendlich nahen Zustand in die Form  $TdS + \sum JdM$  gebracht wird, die Grössen  $J$  eine universelle Bedeutung haben, sobald für Systeme von Körpern einfache Gleichungen zwischen dem  $M$  bestehen.  $T$  ist die absolute Temperatur,  $S$  die Entropie,  $M$  sind gewisse Parameter, welche mit der Entropie zusammen den stationären Zustand bestimmen. Die meisterhafte Fassung und Begründung des betreffenden Theorems durch Gibbs schien offenbar den Energetikern nicht einfach genug. Daher haben sie dasselbe „verallgemeinert“ und in verschiedener Weise variirt, etwa nach dem Schema: Man braucht nur überhaupt das Energiedifferentiale in die Form  $\sum JdM$  zu bringen, so müssen schon die  $J$  diese Eigenschaften haben, oder gar: Es ist ein allgemeines Naturgesetz, dass sich der jeder Energieart entsprechende Antheil von  $dE$  in die Form  $JdM$  bringen lässt, wo  $J$  und  $M$  bestimmte merkwürdige Eigenschaften haben. Alles das scheint mir vollkommen falsch oder vielmehr den präzisen Lehrsätzen Gibbs gegenüber unbestimmt und unklar zu sein, sodass man daraus manchmal Wahres aber auch vollkommen Unrichtiges ableiten kann, letzteres z. B. folgendermaassen: Wir wissen, dass wenn man  $dE = TdS + \sum JdM$  setzt, die  $J$  die von Gibbs betonten Eigenschaften haben. Wir können nun statt der independenten Variablen  $M$  und  $S$ , dieselben  $M$  im Vereine mit irgend einer Function  $\Theta$  von  $S$  und  $M$  (z. B. der ab-

soluten Temperatur  $T$  selbst) als independente Variablen einführen. Dann wird:

$$dE = T \frac{\partial S}{\partial \Theta} d\Theta + \Sigma \left( J + T \frac{\partial S}{\partial M} \right) dM.$$

Dieser Ausdruck hat auch wieder die Form  $\Sigma J dM$  und doch überzeugt man sich leicht, dass nun die Coefficienten der  $dM$  keineswegs die sonst den Intensitäten zukommenden Eigenschaften haben.<sup>1)</sup> Wenn man daher  $dE$  beliebig in diese Form bringt, so wird man im allgemeinen seinen Zweck gar nicht erreichen. Weiss man nicht schon von anderwärts, wie man zu verfahren hat, so braucht man eine bestimmte Regel, und da gelang es den Energetikern nicht, an Stelle der Gibbs'schen eine einfachere, ebenfalls richtige zu setzen. Nur bei solchen Energien, die zur Entropie nichts beitragen, wie die rein mechanische oder die einer electrostatischen Ladung (nicht mit dem allgemeinen Begriffe electrischer Energie zu wechseln) entfällt das Glied  $\partial S / \partial M$  und es bleiben bei Einführung beliebiger Variablen, so lange man dieselbe  $M$  beibehält, auch die Factoren  $J$  ihrer Differentiale dieselben.

§ 12. Ferner hat Gibbs nur die Regeln aufgestellt, wann ein System von Körpern im Gleichgewicht ist und in welchem Sinne eine Zustandsänderung möglich ist. Er variirt da den Zustand des Systems, indem er jeden einzelnen Körper desselben in einen anderen unendlich wenig verschiedenen Gleichgewichtszustand übergehen lässt, sodass also  $dS, dT$  etc. für jeden Körper bestimmt definirte Grössen sind. Von allen möglichen Variationen betrachtet er jene, für welche  $d\Sigma S = 0$  ist. Wenn für alle diese Veränderungen  $d\Sigma E \geq 0$  ist, so sind im ursprünglichen Zustande die Körper untereinander

1) So ist für ein vollkommenes Gas  $dE = T dS - p dv$ . Die beiden Factoren  $T$  und  $p$  bestimmen das Wärme- und Druckgleichgewicht. Führe ich aber statt  $S$  und  $v$  die independenten Variablen  $T$  und  $v$  ein, so ist:  $dE = c_v dT$ , wobei  $c_v$  die Wärmecapacität bei constantem Volumen ist. Die Gleichheit dieser Wärmecapacität für zwei Gase, ist keineswegs die Bedingung des Wärmegleichgewichts zwischen denselben. Das Differential  $d v$  aber hat jetzt in dem Ausdruck für  $dE$  den Factor Null, welcher für alle Körper gleich ist. Es müssten also alle Körper im Druckgleichgewichte stehen. Complicirtere Beispiele liessen sich, soweit über die betreffenden Körper die Daten überhaupt bekannt sind, leicht geben.

im Gleichgewichte.  $S$  ist dabei die Entropie,  $E$  die Energie eines Körpers des Systemes; die Summe ist über alle Körper des Systemes zu erstrecken.

Da für jeden Körper

$$(4) \quad dE = TdS + \sum JdM$$

ist, so reducirt sich diese Bedingung auf  $\sum \sum JdM \geq 0$ , wobei die eine Summirung über alle Körper des Systems, die anderen über alle Parameter  $M$  eines Körpers zu erstrecken ist. Es ist immer nur der Anfangszustand und der variirte Endzustand maassgebend, von der Art und Weise des Uebergangs ist nirgends die Rede.

Hr. Helm setzt an Stelle dieses Satzes einen ganz anderen, der nur äussere Aehnlichkeit damit hat. In Formel (4) schreibt er

$$dQ \text{ für } TdS,$$

setzt also

$$(5) \quad dE = dQ + \sum JdM.$$

was im Sinne der Gibbs'schen Methode nur erlaubt wäre, wenn  $dQ = TdS$  ist. Beim Uebergange von einem Gleichgewichtszustande zu einem anderen ist für einen nicht umkehrbaren Vorgang

$$(6) \quad \int \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1.$$

Daraus schliesst nun Hr. Helm, dass auch für eine unendlich kleine nicht umkehrbare Veränderung

$$dQ < TdS$$

und daher nach (5)

$$(7) \quad dE < TdS + \sum JdM$$

sein müsste. Die Differenz  $S_2 - S_1$  der Ungleichung (6) stellt nach der gewöhnlichen Auffassung den Zuwachs der Entropie beim Uebergange von einem Gleichgewichtszustande zu einem anderen dar. Auch die Differentiale der Ungleichung (7) stellen Zuwächse beim Uebergange von einem gewissen Zustande 1 zu einem unendlich wenig verschiedenen 2 dar. Es fragt sich nun, ist die Ungleichung (7) so gemeint, dass beide Zustände 1 und 2 Gleichgewichtszustände sind oder nicht? Im 1. Falle ist jeder der beiden Zustände durch die Parameter  $S$  und  $M$

bestimmt,  $E$  ist eine gegebene Function dieser Parameter, deren Differentiation mit Nothwendigkeit die Gleichung

$$dE = TdS + \sum JdM$$

liefert. Dann ist also das Ungleichheitszeichen in (7) ausgeschlossen, es mag der Uebergang vom Zustande 1 in den Zustand 2 umkehrbar oder nicht geschehen.

Ist aber der Zustand 1 oder 2 oder beide kein Gleichgewichtszustand, dann gilt schon die zum Beweise benutzte Ungleichung (6) nicht mehr. Ueberhaupt lässt sich dann für den betreffenden Zustand der Werth von  $S$  (oft auch von  $J$  und  $M$ ) nicht mehr angeben und die Ungleichung (7) verliert daher ihre Bedeutung.

Dies dürfte am besten an einem Beispiele klar werden. Ein Gas vergrößere in umkehrbarer Weise sein Volum um  $dv$ ; dann ist

$$dQ = TdS = c_v dT + p dv,$$

$$dE = c_v dT = TdS - p dv.$$

Ein anderes mal werde das Gas, das sich ursprünglich in demselben Anfangszustande (dem Zustande 1) befand, plötzlich mit einem Vacuum  $dv$  in Verbindung gesetzt und ströme ohne Widerstand in dasselbe ein, endlich komme es ins Gleichgewicht (Zustand 2). Alle Vorgänge sollen adiabatisch stattfinden. Dann ist

$$dQ = dT = dE = 0$$

aber

$$dS = dl(T^{c_v} v^R) = \frac{R dv}{v},$$

daher wieder

$$dE = TdS - p dv.$$

$R$  ist die Gasconstante,  $c_v$  die spezifische Wärme bei constantem Volumen. Ist daher der Zustand 2 der stationäre Endzustand, so gilt das Gleichheitszeichen, ob der Uebergang umkehrbar oder nicht stattfindet.

Versteht man aber unter dem Zustande 2 einen Zustand fehlenden Gleichgewichtes, der zwischen dem Anfangs- und Endzustande in der Mitte liegt, was ist dann unter den Buchstaben  $S$  und  $p$  der Umgleichung (7) zu verstehen? Ist unter  $TdS$  und  $p dv$  die Summe aller für jedes Volumenelement

gebildeten Producte, ist unter  $dE$  der gesammte Energiezuwachs aller Volumenelemente mit Ein- oder Ausschluss der kinetischen Energie zu verstehen? Soll die Ungleichung (7) bloss beim Uebergange von einem Gleichgewichtszustande zu einem Zustande fehlenden Gleichgewichtes gelten? Eine Angabe hierüber findet sich bei Hrn. Helm nicht. Soviel ist sicher, dass die Ungleichung (7) nicht beim Uebergange von einem beliebigen Zwischenzustande (3) zu einem beliebigen andern (4) gelten kann; denn da für den Uebergang von dem Anfangsgleichgewichtszustande zu dem Endzustande, der wieder Gleichgewichtszustand ist, die Gleichung

$$(8) \quad dE - TdS + pdv = 0$$

besteht, so kann die in dieser Gleichung linker Hand stehende Grösse beim Uebergang von einem beliebigen Zwischenzustand (3) zu einem beliebigen späteren (4) unmöglich immer negativ sein. Es müsste sonst auch die Summe aller dieser Grössen, also der Werth, der sich für den Ausdruck (8) beim Uebergang vom stationären Anfangszustande zum stationären Endzustande ergibt, negativ sein.

Es ist wieder die Gibbs'sche Ausdrucksweise vollkommen klar, die neuere aber nur eine Verschlechterung, die schon zu zahlreichen Missverständnissen geführt hat, wie die Behauptung des Hrn. Helm<sup>1)</sup>, dass für einen Kreisprocess die Entropie eines Körpers zugenommen haben könne. Diese Behauptung zog er, wie ich glaube, selbst in seinem Vortrage in Lübeck zurück, auf dessen Einzelheiten ich hier nicht eingehen kann, da ich dieselben beim mündlichen Vortrage nicht verstand und dieser noch nicht gedruckt vorliegt.

§ 15. Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass es eine grosse Täuschung wäre zu glauben, das, was Hr. Helm<sup>2)</sup> in seiner mathematischen Chemie S. 43 ausführt, sei das bekannte Gibbs'sche Theorem, dass bei constanter Energie und bei constantem Volumen die Summe der Entropien aller ein System bildender Körper stets zunehmen, bei constantem Volumen und constanter Entropie daher die Energie abnehmen muss; denn Gibbs wendet dieses Theorem an auf den Uebergang von

1) Helm, Wied. Ann. Beilage zu Heft 6. p. IX. 1895.

2) Helm, Mathemat. Chem. p. 43. Leipzig, W. Engelmann, 1894.

einem Zustande, in dem sich jeder Körper des Systems für sich in einem Gleichgewichtszustande befindet, in einen unendlich nahen anderen derartigen Zustand. Es ist also für jeden Körper  $E$  eine gegebene Function von  $S$ ,  $v$  und den anderen Parametern  $M$ . Ebenso ist  $dE$  eine gegebene Function dieser Variablen und deren Differenziale. Aus dem obigen Satze wird dann geschlossen, dass

$$\sum \sum \frac{\partial E}{\partial M} dM \geq 0$$

sein muss bei constantem  $S$  und  $v$ .

In dem Falle, den Hr. Helm betrachtet, existiren aber ausser  $S$  und  $v$  gar keine Parameter. Wendet man hierauf den Gibbs'schen Satz an, so muss  $E$ , da es eine Function von  $S$  und  $v$  ist, sobald  $S$  und  $v$  constant sind, ebenfalls constant sein. Dass dann  $dE < 0$  wäre, hätte nach Gibbs keinen Sinn. Der Satz, den Hr. Helm ausspricht, bezieht sich daher auf ganz etwas anderes. Er setzt nicht bloss voraus, dass der Uebergang auf nicht umkehrbarem Wege geschieht; denn wenn Anfangszustand und Endzustand Gleichgewichtszustände wären, so müsste noch immer  $E$  eine gegebene Function von  $S$  und  $v$  sein und daher bei gleichem Werthe der letzteren Variablen auch  $E$  denselben Werth haben; sondern Hrn. Helm's Satz fordert, dass entweder der Anfangszustand oder der Endzustand oder beide selbst nicht Gleichgewichtszustände sind. Da ich aber für diesen Fall den Werth von  $S$  nicht kenne, so wäre eine nähere Erläuterung Hrn. Helm's, in welchem Sinn sein Satz gemeint ist, sehr wünschenswerth, ob er beim Uebergang von einem Gleichgewichtszustande zum einem Zustande fehlenden Gleichgewichts oder für einen umgekehrten Uebergang gelte (denn für beide Arten von Uebergängen kann er unmöglich gelten), endlich, ob sich daraus ähnliche Consequenzen wie aus dem Gibbs'schen Satze ziehen lassen.

Es ist eine Thatsache, dass bei Veränderungen, die von der Umkehrbarkeit nicht sehr bedeutend abweichen, noch jedem Volumenelemente nahezu eine angebbare Temperatur, ein angebbarer Druck<sup>1)</sup> etc. zugeschrieben werden kann, dass man

1) Freilich nicht mehr eine bestimmte Volumenergie, da der Druck nicht mehr genau senkrecht auf der gedrückten Fläche steht. Noch

daher an eine Anwendung der Sätze der Energetik auf die einzelnen Volumenelemente statt auf die Körper als Ganzes in diesem Falle denken kann. Dass dies aber bei sehr turbulenten Vorgängen auch noch möglich sei, ist eine vorläufig völlig unbewiesene Hypothese. Viele Umstände weisen sogar darauf hin, dass die Unterscheidung zwischen qualitativ verschiedenen Energiearten ein nur für nahe stationäre Zustände empfehlenswerthes Eintheilungsprincip ist, das bei sehr turbulenter Bewegung versagt, da dann bei gewissen Energiebeträgen nicht mehr unterschieden werden kann, ob sie als kinetische oder Wärmeenergie etc. aufzufassen sind. Dann wäre die Beschreibung der bei turbulenter Bewegung stattfindenden Wärmeleitung, Diffusion, Wärmeerzeugung durch innere Reibung, der Vorgänge der Explosion etc. durch die Formeln der heutigen Energetik von vorn herein ausgeschlossen. Diese wären nur Grenzfälle, denen sich die Gesetze für nahe stationäre Bewegung asymptotisch nähern.

§ 16. Es scheint mir auch nicht zutreffend, wenn Hr. Ostwald (Lehrbuch p. 472) den zweiten Hauptsatz mit dem Satze identificirt, dass, wenn zwei Intensitäten einer dritten gleich sind, sie untereinander gleich sein müssen (Satz  $\alpha$ ). Aus dem zweiten Hauptsatze folgt zwar dieser Satz  $\alpha$  für die Temperatur dreier direct miteinander in Verbindung stehender Körper. Aber letzterer Satz ist viel specieller als der zweite Hauptsatz, welcher zudem besagt, dass auch durch beliebige Kreisprocesse mit neuen Körpern, wobei vorübergehend andere Energien entstehen, durch Concentration der Wärmestrahlung durch Linsen etc. nicht Wärme von dem einen zum andern Körper ohne irgend eine Compensation übergeführt werden kann. Ja in seiner allgemeinsten Fassung sagt der zweite Hauptsatz sogar aus, dass beliebige auch turbulente Vorgänge sich nur immer in einem bestimmten Sinne abspielen.

Umgekehrt folgt wieder aus dem Satze  $\alpha$  keineswegs allgemein, dass eine fortwährend abwechselnde Umwandlung einer Energieform in eine andere und hernach wieder umgekehrt unmöglich sei. Eine solche kommt ja schon beim schwingenden

weniger können die elastischen Kräfte in einem festen Körper durch Volumenergie allein charakterisirt werden. Da musste an Stelle derselben eine Deformationsenergie treten.



Pendel vor, und dass dieses immer Bewegungshindernisse findet, folgt offenbar keineswegs aus dem Satze  $\alpha$ .

Einen anderen verdächtigen Umstand will ich an einem Beispiele erörtern. Es seien in einer in sich zurücklaufenden Röhre von überall gleichem Querschnitte drei Gase *A*, *B*, *C* vorhanden, welche voneinander durch drei bewegliche Stempel getrennt sind. Nehmen wir an, dass das Gas *A* denselben Druck wie das Gas *B* und auch wie das Gas *C* hätte, aber dass daraus nicht folgen würde, dass auch *B* und *C* denselben Druck haben. Es wäre z. B. der Druck von *B* grösser als der von *C*. Alle Drucke zusammen würden dann eine resultirende Kraft liefern, welche das System aller drei Gase mit allen drei Stempeln in der Röhre im Kreise herumtreiben würde, was offenbar ein perpetuum mobile erster Art wäre, also dem ersten, nicht dem zweiten Hauptsatze widerspräche. Es kann daher nicht richtig sein, wenn Hr. Ostwald p. 474 behauptet, der Druck spiele bei der Volumenenergie die gleiche Rolle, wie die Temperatur bei der Wärmemenge.

Durchaus nicht einverstanden bin ich auch damit, wenn Hr. Ostwald die Dissipation der Energie ganz auf Rechnung der strahlenden Energie setzt. Der Kürze halber will ich hierauf, sowie auf das Verhältniss der Energetik zur Electricitätslehre und verschiedene andere Punkte nicht weiter eingehen, gewiss nicht deshalb, weil ich dagegen weniger zu sagen hätte.

### III. Ueber Hrn. Ostwald's Vortrag über den wissenschaftlichen Materialismus.

§ 17. Nur noch einige Worte über den Vortrag, den Hr. Ostwald in der letzten allgemeinen Sitzung zu Lübeck gegen den wissenschaftlichen Materialismus hielt, mögen mir gestattet sein. Derselbe ist freilich der Hauptsache nach an ein grösseres Publikum gerichtet; er arbeitet mehr mit Gleichnissen und allgemeinen Betrachtungen, auf welche hier einzugehen sich von selbst verbietet, da sie, wenn auch noch so glänzend dargestellt, weder beweisen noch widerlegen. Allein manchem ist doch mit so hervorragender Beredtsamkeit der Schein strenger Logik verliehen, dass ich ein näheres Ein-

gehen wenigstens auf einzelne Punkte dieses Vortrages hier für gerechtfertigt halte.

Ich glaube dies um so mehr thun zu sollen, als bereits mehrfach junge Leute sich dem mühelosere Ernte versprechenden Gebiete der Energetik zuwenden, welche die zu einer erfolgreichen Thätigkeit auf dem Gebiete der theoretischen Physik nöthige mathematische Kritik nicht besitzen.

§ 18. Wenn Hr. Ostwald dagegen ankämpft, dass heute jedermann die Atome und Kräfte sich als die letzten Realitäten denke, dass man die Erreichbarkeit des Ideals der Laplace'schen Weltformel für gewiss, den Beweis dafür für erbracht halte, kämpft er gegen eine durchaus nicht mehr vorhandene Anschauung an. Die Kraft hält wohl kaum irgend jemand mehr für eine Realität; niemand behauptet, dass der Beweis erbracht worden sei, dass sich die Gesammtheit der Naturerscheinungen unzweifelhaft mechanisch erklären lasse. Lässt sich aber die Gesammtheit nicht erklären, so gilt dies auch von keinem einzelnen Erscheinungsgebiete in allen damit zusammenhängenden Gebieten und Beziehungen, da jedes mit allen anderen zusammenhängt. Ich selbst habe einmal eine Lanze für die mechanische Naturanschauung gebrochen, aber nur in dem Sinne, dass sie ein kolossaler Fortschritt gegenüber der früheren rein mystischen ist. Dagegen war die Ansicht, dass es keine andere Naturerklärung geben könne, als die aus der Bewegung materieller Punkte, deren Gesetze durch Centralkräfte bestimmt sind, schon vor Hrn. Ostwald's Ausführungen längst fast allgemein verlassen.

Wir sind heute viel vorsichtiger; diese Vorstellung ist uns nur ein Bild, das wir nicht anbeten, das möglicherweise der Vollendung fähig ist, möglicherweise aber auch einst ganz zu verlassen sein wird. Heute aber ist es uns jedenfalls noch von dem grössten Werthe, als das einzig consequent durchgeführte in vielen wichtigen Zügen mit der Erfahrung übereinstimmende Bild, das wir besitzen.

Die präzise Beschreibung der Naturerscheinungen möglichst unabhängig von allen Hypothesen, hält man heute allgemein für das allerwichtigste. Ich citire da nur Maxwell's Abhandlung<sup>1)</sup> über Faraday's Kraftlinien aus dem Jahre 1856,

1) Maxwell, Ostwald's Classiker Nr. 69.

wo auch schon die verschiedenen optischen Hypothesen ganz im Ostwald'schen Sinne gewürdigt werden, ferner die Einleitung zu Hertz' Buch „über die Ausbreitung der electrischen Kraft“ aus dem Jahre 1892, endlich die Rede, mit welcher der englische Premierminister Lord Salisbury die Oxforder Versammlung der British Association 1894 eröffnete. Auch die Gastheorie betrachtet schon lange nicht mehr die Molecüle ausschliesslich als Aggregate materieller Punkte, sondern als unbekannte, durch generalisirte Coordinaten bestimmte Systeme.

Darin also, dass der Weiterbildung jeder Ansicht freier Spielraum zu gewähren sei, sind wir einig. Dagegen scheint mir alles, womit Hr. Ostwald zu beweisen sucht, dass die Anschauungen der alten theoretischen Physik unhaltbar seien oder gar, dass ihnen die der Energetik schon heute vorzuziehen seien, unbegründet.

Er sagt im allgemeinen, dass die heute üblichen Methoden der theoretischen Physik viele Lücken aufweisen und noch weit davon entfernt sind, eine consequente, vollkommen klare Beschreibung aller Naturerscheinungen zu liefern. Nun weist aber die Energetik noch viel grössere Lücken auf, ihre Beschreibung der Naturerscheinungen ist noch viel unklarer. Daraus schliesst er nicht etwa, man solle die Energetik vorläufig weiter gewähren lassen, sondern die gegenwärtigen Anschauungen der theoretischen Physik seien vollständig zu verlassen und durch die der Energetik zu ersetzen. Man solle sich überhaupt kein Bild der Wirklichkeit machen. Aber sind denn alle menschlichen Gedanken etwas anderes als Bilder der Wirklichkeit? Nur von der Gottheit soll und kann man sich kein Bild machen; diese bleibt aber deshalb auch ewig gleich unbegreiflich. Man solle auf jede Anschauung verzichten; die Gefahr, die darin liegt, haben aber eben alle im Vorhergehenden gerügten Fehlschlüsse bewiesen.

§ 19. Ich will mich nun nicht mehr mit philosophischen Allgemeinheiten beschäftigen, wie mit der Frage, ob wir den Stock fühlen oder dessen Energie oder Schwingungen unserer Nerven oder des Centralorgans oder etwas, was hinter all dem liegt, oder ob ein Gläubiger zufrieden sein wird, wenn wir ihn statt mit materiellem Gelde mit gesprochener oder thätlicher Energie

bezahlen. Ebensovienig frage ich, ob, wie Hr. Ostwald meint, die wirkliche Welt ein Specialfall aller möglichen, oder ob letztere nur phantastische Combinationen des Wirklichen in etwas veränderter Anordnung sind. Auch der Schwierigkeiten, welche sich bei Annahme einer kinetischen Energie ohne allen Träger derselben factisch ergeben, habe ich schon in § 6 gedacht. Ich will daher jetzt nur noch suchen, wo sich unter den Argumenten, womit Hr. Ostwald zu beweisen sucht, dass die mechanische Weltanschauung mit unzweifelhaften und allgemein erkannten Wahrheiten in Widerspruch steht, etwas sachlich greifbares findet, und dies dann bruchstückweise, wie ich es gerade finde, auf seine Richtigkeit prüfen.

§ 20. Dass sowohl Eisen als auch Sauerstoff aus winzigen kleinen Theilchen von gänzlich unbekannter Natur bestehen, durch deren innige Mischung (Paarung) das Eisenoxydul entsteht, wurde seit jeher als eine Hypothese bezeichnet. Ihre Annahme ist im Stande, uns vollständig begreiflich zu machen, dass das Gemisch eine so bedeutend andere Wirkung auf unsere Sinne ausübt und wiederum in seine Bestandtheile zerlegt werden kann. Durch das Wort Hypothese ist aber schon ausgedrückt, dass diese Annahme über die beobachtete Thatsache des fast sprungweisen Wechsels der Eigenschaften hinausgeht und dass die Möglichkeit einer ganz anderen Erklärung oder, wenn man will, einer noch einfacheren und übersichtlicheren Beschreibung dieses Wechsels nicht ausgeschlossen ist. Dabei bleibt aber umgekehrt die Möglichkeit bestehen, dass sich noch zahlreiche Consequenzen der alten Hypothese bestätigen, dass wir dadurch eine etwas klarere Vorstellung erhalten, wie wir uns die Atome zu denken haben und daher noch lange (ob für immer, bleibt eben unentschieden) die Beibehaltung dieser Hypothese mindestens neben der blossen Beschreibung der Gesetze der Vorgänge höchst nützlich ist.

Man muss durch die neuen erkenntnistheoretischen Dogmen ganz befangen sein, um zu behaupten, obige Hypothese zur Erklärung der chemischen Verbindungen sei von einem reinen Nonsens nicht weit entfernt. Weil die sinnfälligen Eigenschaften das einzige uns direct Zugängliche seien, sei es absurd, zu behaupten, dass eine innige Mischung nicht auch andere sinnfällige Eigenschaften haben könne, als die Be-

standtheile. Hat doch schon in einem Brei das Wasser und das verwendete Pulver vieles von den sinnfälligen Eigenschaften verloren und doch sind die Theilchen des letzteren mit dem Mikroskop noch sichtbar. Beim Eisenoxydul ist die Hypothese, dass eine Mischung vorliege, natürlich viel weniger sicher, als beim Brei; die Möglichkeit, dass erstere Hypothese einmal durch eine andere verdrängt werden wird, soll zugegeben werden; aber dass sie, wenn richtig verstanden, ein Unsinn sei, das zu behaupten — ist ein Unding.

Ueberhaupt hat das Misstrauen zu den aus den directen Sinneswahrnehmungen erst abgeleiteten Vorstellungen zu dem dem früheren naiven Glauben entgegengesetzten Extreme geführt. Nur die Sinneswahrnehmungen sind uns gegeben, daher — heisst es — darf man keinen Schritt darüber hinausgehen. Aber wäre man consequent, so müsste man weiter fragen: Sind uns auch unsere gestrigen Sinneswahrnehmungen gegeben? Unmittelbar gegeben ist uns doch nur die eine Sinneswahrnehmung oder der eine Gedanke, den wir jetzt im Moment denken. Wäre man consequent, so müsste man nicht nur alle anderen Wesen ausser dem eigenen Ich, sondern sogar alle Vorstellungen, die man zu allen früheren Zeiten hatte, leugnen. Woher weiss ich denn davon? Durch Erinnerung; aber woher weiss ich, dass nicht bloss die Erinnerung vorhanden ist, die Wahrnehmung aber, auf die ich mich erinnere, niemals vorhanden war, wie das bei Irren fortwährend und hie und da auch bei Nichtirren vorkommt. Will man also nicht zum Schlusse kommen, dass überhaupt nur die Vorstellung, die ich momentan habe und sonst gar nichts existirt, was schon durch den Nutzen des Wissens für die Handlungsweise widerlegt wird, so muss man schliesslich bei aller dabei nöthigen Vorsicht doch unsere Fähigkeit aus den Wahrnehmungen auf etwas, das wir nicht wahrnehmen, Schlüsse zu ziehen, zugeben, die wir freilich immer zu corrigiren haben, sobald sie mit Wahrnehmungen in Widerspruch kommen. So schliesst jeder auf das Vorhandensein anderer Personen ausser ihm. Betrachten wir ein anderes Beispiel. Ich halte für wahrscheinlich, dass auf dem Mars Meere, Festlande, Schnee existiren, sogar, dass um andere Fixsterne sich Planeten ähnlich der Erde drehen, dass unter denselben wohl noch der eine oder

andere mit Lebewesen, die uns ähnlich, aber auch in manchem von uns verschieden sind, bevölkert ist. Wollte man mit Hrn. Ostwald schliessen, so müsste man sagen: Ich habe keine Aussicht, je davon etwas wahrzunehmen, ja die ganze Menschheit hat keine Aussicht, von Lebewesen, die die Planeten eines anderen Fixsterns bevölkern, etwas wahrzunehmen. Nun existiren aber bloss unsere Wahrnehmungen, daher können auf den Planeten eines anderen Fixsterns keine Lebewesen existiren.

§ 21. Hr. Ostwald schliesst aus dem Umstande, dass man in den mechanischen Differentialgleichungen, ohne sie sonst zu ändern, das Vorzeichen der Zeit umkehren kann, dass die mechanische Weltauffassung nicht erklären könne, warum in der Natur die Vorgänge sich immer mit Vorliebe in einem bestimmten Sinne abspielen. Dabei scheint mir übersehen zu sein, dass die mechanischen Vorgänge nicht bloss durch die Differentialgleichungen, sondern auch durch die Anfangsbedingungen bestimmt sind. Im directen Gegensatz zu Hrn. Ostwald habe ich es als eine der glänzendsten Bestätigungen der mechanischen Naturanschauung bezeichnet, dass dieselbe ein ausserordentlich gutes Bild von der Dissipation der Energie liefert, sobald man annimmt, dass die Welt von einem Anfangszustande ausging, der bestimmte Bedingungen erfüllt und den ich dort als einen unwahrscheinlichen Zustand bezeichnete.<sup>1)</sup> Hier kann ich nur von der dabei zu Grunde liegenden Idee durch ein ganz einfaches Beispiel einen Begriff zu geben suchen. In der Trommel, aus welcher beim Lottospiel die Nummern gezogen und in welcher dieselben gemischt werden, sollen zweierlei Kugeln (weisse und schwarze) ursprünglich geordnet liegen, z. B. oben die weissen, unten die schwarzen. Nun soll durch irgend eine Maschine die Trommel beliebig lange gedreht werden. Niemand wird zweifeln, dass wir es im Verlaufe dieser Drehung mit einem lediglich mechanischen Vorgange zu thun haben und doch werden dabei die Kugeln immer mehr gemischt werden, d. h. es wird immer die Tendenz bestehen, dass ihre Vertheilung sich in einem bestimmten

1) Vgl. mein Buch „Ueber Gastheorie“ §§ 8 und 19 (J. A. Barth, Leipzig, 1896).

Sinne (der vollständigen Mischung zueilend) ändert. Gerade so wird die Welt, wenn sie von einem Zustande ausging, in welchem die Anordnung der Atome und ihrer Geschwindigkeiten gewisse Regelmässigkeiten zeigte, durch die mechanischen Kräfte mit Vorliebe solche Veränderungen erfahren, wobei diese Regelmässigkeiten zerstört werden. Wie diese Regelmässigkeiten entstanden sind, kommt hierbei natürlich ebensowenig in Frage, als wie die Atome und die Bewegungsgesetze derselben entstanden sind.

§ 22. Hr. Ostwald würde gewiss nicht behaupten, dass der Druck keine gerichtete Grösse sei, wenn er berücksichtigte, dass bei jeder Bewegung eines Gases im allgemeinen Gasreibung auftritt. Bei derselben ist aber der Druck nicht mehr nach allen Richtungen gleich und nicht mehr senkrecht auf der gedrückten Fläche; er ist ein mit der Richtung der Normalen zu dieser Fläche nicht zusammenfallender Vector, dessen Lage durch besondere Richtungscosinus bestimmt werden muss. Gerade diese Verhältnisse werden durch die Gastheorie sehr gut erklärt.

§ 23. Auch wer die Möglichkeit einer mechanischen Naturerklärung nicht leugnet, wird diese doch für ein äusserst schwieriges Problem halten, ja für eines der schwierigsten, welche es für den menschlichen Geist überhaupt gibt. Dass daher viele Versuche, dieses Problem zu lösen, missglückt sind, wird niemanden wundern. So sind die Emanationstheorie des Lichtes, die Theorie des Wärmestoffes und der electrischen und magnetischen Fluida, von denen die letztere im Weber'schen Gesetze gipfelte, zwar zur Versinnlichung gewisser Gesetze noch immer nützlich, doch sind sie als Hypothesen ein überwundener Standpunkt. Aber man kann doch keineswegs sagen, dass jede mechanische Hypothese abgewirthschaftet hat. Zu den uralten mechanischen Theorien sind auch die mechanische Theorie des Schalles, die Hypothese, dass die Sterne riesige, Millionen von Meilen weit entfernte Körper, viel grösser als die Erde sind und viele ähnliche Anschauungen zu zählen, welche ja auch ursprünglich Hypothesen waren und erst mit der Zeit allmählich fast bis zur Gewissheit sich bestätigten. Wenn wir alle Hypothesen, die zur Gewissheit wurden, nicht mitzählen und an alle zweifelhaften nicht glauben, so dürfen wir



uns freilich nicht wundern, wenn nichts mehr übrig bleibt. Aber auch abgesehen hiervon sind die gewissermaassen von Demokrit datirende Atomtheorie, die von Bernoulli und Rumford stammende specielle mechanische Wärmetheorie, die mechanischen Bilder der Chemie, Krystallographie, Electrolyse etc. noch heute in Ansehen und in steter Entwicklung begriffen, ja selbst die Undulationstheorie des Lichtes ist durch die electromagnetische Lichttheorie keineswegs einfach beseitigt, wenn sie auch sicher bedeutender Veränderungen bedarf. Denn wenn die Erklärung der Electricität vom Standpunkte der heutigen oder wohl auch einer weiter entwickelten Mechanik gelingen sollte, wovon die Möglichkeit nicht erwiesen, aber auch nicht widerlegt ist, so können ganz gut die rasch wechselnden dielectricischen Polarisationen, welche nach der electromagnetischen Lichttheorie das Wesen des Lichtes bilden, wieder mit einem Hin- und Herschwingen von Theilchen identisch werden. Wir haben also hier Erfolge, denen alle philosophischen Naturanschauungen von Hegel bis Ostwald einfach nichts entgegenzusetzen haben.

§ 24. Ich komme zum Schlusse. Es ist in erster Linie eine möglichst hypothesenfreie Naturbeschreibung anzustreben; dies geschieht am klarsten in der von Kirchhoff, Clausius (in seiner allgemeinen Wärmetheorie), v. Helmholtz, Gibbs, Hertz etc. ausgebildeten Form. Die Ausdrucksweise der Energetik hat sich hierzu bisher wenig geeignet erwiesen. Ebenso muss der pädagogische Werth der Energetik wenigstens in ihrer heutigen Form bestritten werden, ja ihre Weiterentwicklung in dieser Form wäre geradezu für die präzise Naturauffassung verhängnissvoll. So enthält z. B. der allgemeine Theil eines grossen Lehrbuchs der Chemie infolge des Vorherrschens der energetischen Ausdrucksweise zahlreiche Stellen, welche auf den Studirenden verwirrend wirken müssen.

Neben dieser allgemeinen theoretischen Physik sind die Bilder der mechanischen Physik sowohl um neues zu finden, als auch um die Ideen zu ordnen, übersichtlich darzustellen und im Gedächtniss zu behalten, äusserst nützlich und noch heute fortzupflegen. Die Möglichkeit einer mechanischen Erklärung der ganzen Natur ist nicht bewiesen, ja, dass wir dieses Ziel vollkommen erreichen werden, kaum denkbar.



Doch ist ebensowenig bewiesen, dass wir darin nicht noch vielleicht grosse Fortschritte machen werden und daraus noch vielfachen neuen Nutzen ziehen können. Niemand kann weiter davon entfernt sein, als die Vertreter der heutigen theoretischen Physik, zu behaupten, dass man sicher wisse, dass die in derselben herausgebildeten Denkformen sich ewig als die passendsten erweisen werden. Niemand kann weiter davon entfernt sein, Versuchen andere Denkformen auszubilden, etwas in den Weg stellen oder sie von vorn herein als verfehlt erklären zu wollen. Doch dürfen dieselben auch nicht, bevor sie wirkliche Erfolge erreicht haben, polemisch gegen die althetwährten Denkformen auftreten oder diese gar als nur wenig verschieden vom völligen Unsinn bezeichnen. Die Ausdrucksweise der allgemeinen theoretischen Physik ist vielmehr heute noch die zweckmässigste und praktischste, die uralten Bilder der mechanischen Physik sind noch keineswegs überflüssig. Niemand weiss, ob dies immer der Fall sein wird, doch wäre es völlig müssig, sich über die Frage, welche Denkformen nach Jahrhunderten die zweckmässigsten sein werden, schon heute den Kopf zu zerbrechen. In diesem Sinne bin ich auch weit entfernt, die Möglichkeit zu leugnen, dass die Weiterentwicklung der Energetik für die Wissenschaft noch von grösstem Nutzen sein wird. Nur darf dieselbe nicht so geschehen, wie es in neuester Zeit von einigen Forschern versucht wurde, die sich (nach meiner Meinung nicht mit Recht) für Nachfolger Gibbs' halten.

Wien, den 2. November 1895.

---

## 6. *Gegen die neuere Energetik; von Max Planck.*

Bald nach der Entdeckung des mechanischen Wärmeäquivalents durch R. Mayer und J. G. Joule, im Jahre 1853, veröffentlichte der englische Physiker W. J. M. Rankine<sup>1)</sup> einen Aufsatz „On the general law of the transformation of energy“, in welchem er den Versuch machte, durch Eintheilung der Energie in verschiedene Formen und Zerlegung einzelner derselben in zwei Factoren das Carnot'sche Princip zu einem allgemeinen Gesetz zu erweitern, welches sämtliche Naturvorgänge umfassen sollte. Er liess später seiner Arbeit noch mehrere andere über dasselbe Thema folgen, doch weder ihm noch einem anderen Physiker gelang es, mit dieser Methode nennenswerthe Resultate zu erzielen, sodass sie keine allgemeinere Beachtung fand und schliesslich ziemlich in Vergessenheit gerieth. Auf geraume Zeit blieb es dann mit dieser von Rankine als Energetik bezeichneten Richtung ganz stille. Inzwischen formulierte Clausius seinen „zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie“, entdeckte im weiteren Verfolg seiner Untersuchungen den Begriff der Entropie, und nun begann eine lange Reihe fruchtbarer Anwendungen dieses Satzes, durch Clausius selber, Lord Kelvin, Gibbs, v. Helmholtz u. A., — Anwendungen, die auf den verschiedensten Gebieten der Physik und Chemie neues Licht über die wechselseitige Abhängigkeit der Erscheinungen verbreitet haben und durch die Erfahrung ausnahmslos bestätigt worden sind.

Nachdem nun so durch eine Anzahl ausgezeichneten Arbeiten die denkbar festeste Grundlage für eine solide Weiterbildung der thermodynamischen Principien geschaffen worden war, ist in neuerer Zeit die Energetik, unabhängig von Rankine, aber im wesentlichen von denselben Ideen ausgehend, wiederum auf den Plan getreten, indem sie die in der Thermodynamik gefundenen Sätze von einem veränderten, scheinbar universelleren, Standpunkt aus betrachtet und sie dann mit so

---

1) Rankine, Phil. Mag. (4) 5. p. 106. 1853.

einfachen Mitteln ableitet, dass man ihren Inhalt ohne erhebliche Mühe sozusagen direct hinschreiben kann. Weiter aber erhebt sie sich vermöge ihrer allgemeineren Methodik hoch über die bisher auf den einzelnen Gebieten der Physik ausgebildeten Theorien, sie verspricht noch ganz andere Probleme lösen zu wollen, als diese es je vermocht haben, und nimmt neuerdings sogar den Kampf mit der mechanischen Naturanschauung auf, welcher die Naturwissenschaft doch schon so grosse Erfolge verdankt.

Ich beabsichtige an dieser Stelle nicht, für die mechanische Naturanschauung in die Schranken zu treten; dazu würden tiefgehende und zum Theil sehr schwierige Untersuchungen gehören. Hier handelt es sich um viel elementarere Dinge, nämlich um die Frage nach der mathematischen Berechtigung der neueren Energetik überhaupt. Denn schon die Untersuchung dieser Vorfrage führt jeden Fachkundigen zu dem unvermeidlichen Schluss, dass der neueren Energetik jede feste Grundlage mangelt, dass ihre einfachen Beweise gerade da, wo sie am wichtigsten wären, Scheinbeweise sind, und dass sie daher an die wirklichen Probleme gar nicht einmal hinanreicht, geschweige denn irgend etwas zu ihrer Lösung beizutragen vermag.

Zum Belege dieser Behauptung diene die Kritik eines der charakteristischen Begriffe der Energetik: der *Volumenenergie*. Von der Volumenenergie ist in den Schriften der Energetiker gegenwärtig so häufig die Rede, dass manche Physiker und Chemiker, die der Energetik an und für sich noch ferner stehen, sich an diesen Namen gewissermaassen schon gewöhnt haben, und den Ursprung des entsprechenden Begriffes keiner besonderen Prüfung mehr unterziehen. Und doch lehrt eine solche Prüfung sehr bald, dass die Volumenenergie, kurz und bündig gesprochen, ein mathematisches Unding vorstellt, nämlich eine Grösse, die in Wirklichkeit gar keine ist. Denn von einer physikalischen Grösse, und zumal von einer Energiegrösse die doch in der Energetik die Substanz κατ' ἐξοχήν repräsentirt, muss man vor allen Dingen verlangen, dass sie durch den chemischen und physikalischen Zustand des betreffenden Systems auch wirklich bestimmt ist, in der Weise, dass, wenn das System nach beliebigen Veränderungen wieder in einen früheren

Zustand gelangt, auch die bezügliche Energiegrösse wieder ihren früheren Werth annimmt. Ohne diesen Satz würde ja das Energieprincip vollständig seine Bedeutung verlieren.

Fragen wir nun aber z. B. nach der Volumenenergie irgend eines Gases bei gegebener Masse, Temperatur und Dichte. Die Energetik antwortet: die Volumenenergie ist  $\int p dv$ , wenn  $p$  den Druck,  $v$  das Volumen des Gases bezeichnet. Dieses Integral stellt in der Energetik die Veränderung der Volumenenergie des Gases dar, welche eintritt, wenn das Gas eine Zustandsänderung erleidet, und sein Werth wird durch die Zustandsänderung bestimmt. Führt man nun das Gas durch eine fortlaufende Reihe von Zustandsänderungen, z. B. durch einen Carnot'schen Kreisprocess, in seinen anfänglichen Zustand zurück, so müsste nach dem obengesagten, da das Gas seinen alten Zustand wieder einnimmt, auch seine Volumenenergie wieder die alte, mithin ihre Gesamtänderung gleich Null sein. Es ist aber wohl bekannt, dass dies im allgemeinen mit jenem Integral durchaus nicht der Fall ist, sondern dass das Gas bei einem solchen Kreisprocess im ganzen je nach den Umständen positive oder negative Arbeit leistet. Daher hat es überhaupt gar keinen Sinn, von einer Volumenenergie des Gases zu reden, als von einer physikalischen Grösse, mit der gerechnet werden kann.

Man wende hier nicht ein, dass es niemals auf den absoluten Werth der Volumenenergie, sondern immer nur auf eine Differenz ankomme. Allerdings kommt es nur auf eine Differenz an, aber die Differenz der Volumenenergien in zwei bestimmten Zuständen muss eben eine ganz bestimmte sein, und darf nicht, wie das obige Integral, davon abhängen, auf welchem Wege man das Gas aus dem einen Zustand in den anderen bringt.

Clausius hielt diesen Umstand für so wichtig, dass er seinen „Gesammelten Abhandlungen über mechanische Wärmetheorie“<sup>1)</sup> eine mathematische Einleitung vorausschickte: „Ueber die Behandlung von Differentialgleichungen, welche nicht im gewöhnlichen Sinne integrabel sind“, und in seiner Vorrede diese Einrichtung mit den folgenden Worten begründete: „Ein

1) Clausius, Erste Abtheilung. Braunschweig 1864.

fernerer Uebelstand, welcher bisher, wie ich mehrfach angenommen habe, die Benutzung meiner Abhandlungen beeinträchtigte, bestand in der Schwierigkeit, welche sie an manchen Stellen dem Verständniss darboten. Die mechanische Wärmetheorie hat neue Ideen in die Wissenschaft eingeführt, welche von den früher verbreiteten Ansichten abweichen, und sie erforderte daher auch eigenthümliche mathematische Betrachtungen. Besonders ist eine gewisse Art von Differentialgleichungen zu erwähnen, welche ich in meinen Untersuchungen angewendet habe, und welche von den sonst gewöhnlich vorkommenden in einem wesentlichen Punkte verschieden sind, wodurch, wenn man den Unterschied nicht genau beachtet, Missverständnisse entstehen können. Die Bedeutung und die Behandlungsart dieser Differentialgleichungen sind zwar schon längst durch Monge festgestellt, scheinen aber nicht allgemein genug bekannt zu sein, denn in der That hat eine unrichtige Auffassung dieser Gleichungen einen heftigen Angriff gegen meine Theorie veranlasst.“

Der Inhalt jener Einleitung betrifft gerade die Behandlung derartiger Differentialausdrücke, die, wie  $p dv$ , sich nicht allgemein integrieren lassen und daher auch nicht als vollständiges Differential einer Grösse, welche vom physikalischen Zustand abhängt, angesehen werden können.

Auch in der zweiten Auflage seines Buches (1876) hat Clausius mit derselben Entschiedenheit auf diesen Punkt hingewiesen (§ 3 der mathematischen Einleitung), ohne leider, wie man sieht, allenthalben die nöthige Beachtung gefunden zu haben.

Der vorliegenden Stichprobe, welche zur principiellen Unhaltbarkeit eines der Hauptbegriffe der Energetik geführt hat, lässt sich noch eine Reihe anderer hinzufügen, mit dem nämlichen Ergebniss; doch kann ich hier auf die Besprechung weiterer Punkte verzichten, zumal ich im nächsten Jahre Gelegenheit haben werde, die Begriffe und Resultate der Thermodynamik in einer besonderen ausführlichen Darstellung zusammenzufassen.

Auf der anderen Seite ist nun nicht zu leugnen, dass der Energetik, vermöge ihrer Beziehungen zum Princip der Erhaltung der Energie, ein gewisser gesunder Kern innewohnt,

der zugleich die besondere Anziehungskraft zu erklären geeignet ist, welche die energetische Richtung auf manche Naturforscher ausübt. Aber es fällt einem in derartigen Untersuchungen Geübten nicht schwer, schon jetzt zu übersehen, dass eine nach Gebühr von ihren augenblicklichen Auswüchsen befreite Energetik ihre Anwendbarkeit auf ein Gebiet beschränkt sehen wird, dessen Umfang sich ungemein bescheiden ausnimmt gegenüber den hohen Ansprüchen, mit denen sie gegenwärtig auftritt; und zwar will es eine grausame Fügung des Schicksals, dass dieses Gebiet gerade dasjenige ist, auf welches sie, als auf einen engen Specialfall, gerne mit einer gewissen Geringschätzung herabblickt, nämlich die Mechanik, sofern man von der Reibung, der Diffusion, der unvollkommenen Elasticität und verwandten Vorgängen absieht, ferner die Electrodynamik, einschliesslich des Magnetismus, sofern man von der Joule'schen Wärme, der magnetischen Hysteresis etc. absieht, weiter die Optik, sofern man von der Absorption, Dispersion etc. absieht, kurz: alle diejenigen in endlichen Zeiten sich abspielenden Vorgänge, welche die Eigenschaft besitzen, dass sie auch in gerade umgekehrter Richtung genau ebenso verlaufen können, und die daher nur ideale Abstractionen von den in Wirklichkeit stattfindenden Processen vorstellen. Hier wird eine correcte Energetik immerhin manches zur Veranschaulichung der Vorgänge in der Natur beitragen können, hier besitzt der Satz von der Zerlegbarkeit der Energieformen in den Capacitäts- und den Intensitätsfactor, und was damit zusammenhängt, Gültigkeit, und auf diesem Boden finden sich denn auch alle Beispiele vereinigt, durch welche die Energetik dem Verständniss näher gebracht wird. Thatsächlich Neues wird sie freilich auch auf diesem Gebiete kaum bieten können, denn gerade hierfür besitzt die Wissenschaft längst eine Methode, die schon jetzt alle Fragen, welche man hinsichtlich des messbaren Verlaufs der Erscheinungen stellen kann, viel eindeutiger und viel vollständiger beantwortet, als es die Energetik vermuthlich je zu thun im Stande sein wird: Das Hamilton'sche Princip der kleinsten Wirkung.

Jedoch für die Thermodynamik, die chemische Verwandtschaftslehre, die Electrochemie, sowie für alle oben ausgeschlossenen Erscheinungen, verlieren die einschlägigen Begriffe

und Sätze der Energetik Sinn und Bedeutung. Hier erzielt sie die überraschende Leichtigkeit ihrer Beweise einfach dadurch, dass sie den Inhalt der zu beweisenden Sätze, der allerdings jedesmal vorher bekannt sein muss, rückwärts in ihre Definitionen verlegt; wie aber dann diese Definitionen ausfallen, haben wir oben an dem Beispiel der Volumenenergie gesehen. Durch solche kurzsichtigen Operationen wird der Zusammenhang der Dinge nicht aufgeheilt, sondern verdunkelt. Vor Allem hat die Energetik die Verschleierung des principiellen Gegensatzes zwischen reversibeln und irreversibeln Processen verschuldet, an dessen Herausarbeitung und weiterer Vertiefung nach meiner Ueberzeugung jeder Fortschritt der Thermodynamik und der Verwandtschaftslehre geknüpft ist. Denn dass die Ausgleichung der Niveauhöhen einer schweren Flüssigkeit in zwei communicirenden Röhren etwas Grundverschiedenes ist von dem Ausgleich der Temperaturen zweier in directem Wärmeaustausch stehender Körper, kommt in der Energetik gar nicht, oder erst nebensächlich, zum Ausdruck. Deshalb wird sie auch niemals, im Stande sein, aus diesem Unterschiede neue charakteristische Folgerungen abzuleiten.

Und in der That: Nichts, schlechterdings gar nichts hat die Energetik bis zum heutigen Tage an positiven Leistungen aufzuweisen, obwohl ihr seit Rankine dazu Zeit und Gelegenheit in Fülle geboten war. „Aber sie hat auch,“ könnte man entgegnen, „noch in keinem einzigen Falle zu einem Widerspruch mit der Erfahrung geführt.“ Ganz richtig — aus dem einfachen Grunde, weil die Energetik vermöge der Unsicherheit ihrer Begriffe überhaupt nicht fähig ist, ein neues Resultat hervorzubringen, welches an der Erfahrung geprüft werden kann. Und hiermit ist derjenige Vorwurf ausgesprochen, der unter allen als der schwerwiegendste angesehen werden muss. Denn eine Theorie, welche, um ihre Existenz zu wahren, darauf angewiesen ist, den wirklichen Problemen auszuweichen, wurzelt nicht mehr in dem Reich der Naturwissenschaft, sondern auf metaphysischem Boden, wo ihr die Waffen der Empirie allerdings nichts mehr anhaben können. Darum halte ich es für meine Pflicht, mit allem Nachdruck Verwahrung einzulegen gegen den weiteren Aus-

ban der Energetik in der von ihr in neuerer Zeit eingeschlagenen Richtung, welche gegenüber den bisherigen Ergebnissen der theoretischen Forschung einen empfindlichen Rückschritt bedeutet und nur den einen Erfolg haben kann, die Jünger der Wissenschaft statt zu gründlicher Vertiefung in das Studium der vorliegenden Meisterwerke, zu dilettantenhaften Speculationen zu ermuntern und dadurch ein weites und fruchtbares Gebiet der theoretische Physik auf Jahre hinaus brach zu legen.

Berlin, December 1895.



7. *Ueber die Absorption von Säure  
und Alkali aus Lösungen durch Platinmohr;  
von Carl Kellner.*

(Aus der Strassburger Dissertation.)

(Hierzu Taf. I Fig. 1–3.)

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die electrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen beobachtete F. Kohlrausch in kleinen Widerstandsgefässen mit platinirten Electroden eine Abnahme des Leitvermögens bei wässrigen Lösungen verschiedener Säuren und Basen.<sup>1)</sup> Wurde andererseits die Flüssigkeit ausgegossen und nach raschem, aber gründlichem, zweimaligem Spülen Wasser eingefüllt, so nahm dessen Leitvermögen zu. Dieses Verhalten liess also auf eine Absorption durch die Umgebung schliessen. Neutrale Salzlösungen zeigten die Concentrationsänderung nicht.

Von Hrn. F. Kohlrausch dazu angeregt, machte ich es mir zur Aufgabe, diese Erscheinung etwas eingehender zu untersuchen, insbesondere die Bedingungen und die ungefähre Grösse der zeitlichen Veränderungen der Leitfähigkeit für einige Säure- und Alkalilösungen festzustellen.

*Apparate.* Um die Erscheinung deutlich hervortreten zu lassen, mussten kleine Flüssigkeitsmengen bei grosser Electrodenfläche verwandt werden. Ich benutzte in der Hauptsache zwei kleine Gefässe von der schon früher von F. Kohlrausch für Flüssigkeiten mit grossem Widerstand angewandten Form.<sup>2)</sup> An Stelle der Stopfen konnten eingeschlifene Thermometer eingeführt werden. Die Fläschchen fassten bis zu bestimmten Marken 17 bez. 21 ccm Flüssigkeit. Die einseitigen Flächen der einzelnen Electroden betrugen in Gefäss I ca. 7,5 cm<sup>2</sup>, in II ca. 10 cm<sup>2</sup>. Die Capacitäten wurden mit Hilfe

1) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. p. 79. 1885; Wied. Ann. 26. p. 171 u. 220. 1885.

2) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. Taf. I. Fig. 3. 1879.

einer Kaliumchloridlösung ( $m = 0,01$ ) bestimmt und betrugen in Quecksilbereinheiten:

für Gefäß I:  $1518 \cdot 10^{-8}$

„ „ II:  $1194 \cdot 10^{-8}$

Die beiden Gefässe waren durch ca. zehnjährigen Gebrauch ausgewässert, sodass die Glasauflösung verschwindend klein war.

Die Vergleichung der an den verschiedenen Electrodenpaaren erhaltenen Resultate suchte man dadurch zu ermöglichen, dass man dieselbe Lösung unter sonst möglichst gleichen Umständen in beiden Gefässen nach einander beobachtete und daraus den Reductionsfactor für Gefäß II bestimmte. Da jedoch nie mit Sicherheit gesagt werden kann, ob die Absorption wirklich völlig beendet ist, wurden bei diesem Verfahren für Lösungen verschiedener Substanzen sehr verschiedene Werthe dieses Reductionsfactors gefunden: für  $\text{HNO}_3$ : 2,21, für  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 2,67, für  $\text{KOH}$ : 1,10; bei letzterer Bestimmung waren die Versuche sicher noch nicht beendet. Ich lege daher auf diese Zahlen keinen Werth und werde die Beziehung der Resultate auf ein Gefäß nicht durchführen, sondern angeben, in welchem Gefäß der Versuch gemacht wurde.

Zu den Versuchen mit blanken Platinelectroden, sowie zu den ersten Vorversuchen mit Salzsäure und einem Versuch mit Schwefelsäure dienten andere Gefässe.

Der Draht der Walzenbrücke wurde mit Hülfe eines Siemens-Rheostaten geacht. Als Stromquelle diente ein kleiner Inductionsapparat Kohlrausch'scher Form, der durch einen Accumulator gespeist wurde.

*Lösungen und Wasser.* Untersucht wurden Lösungen von  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Die Gehalte lagen zwischen  $m = 0,005$  und  $0,00002 \text{ g-Aeq./l.}$  Bei grösseren Gehalten als  $0,005$  war die Einwirkung gering.

Die Bariumhydroxidlösung wurde aus dem reinen Präparat hergestellt. Nach dem Aufkochen liess man die Lösung in einer Spritzflasche erkalten, und das durch die Kohlensäure der Luft entstandene Bariumcarbonat sich absetzen.

Durch die vorgelegte Röhre mit Kaliumhydroxyd, sowie durch den Verschluss der Ausflussröhre wurde eine Berührung mit der äusseren Luft verhindert. Zu einem Versuch liess man einige Tropfen der Lösung in das mit Wasser fast vollkommen angefüllte Widerstandsgefäss fallen und mischte nach schnellem Verschluss durch Schütteln.

*Beobachtung.* Die Versuche wurden folgendermaassen angestellt: In das gut ausgewässerte Gefäss wurde zu beobachteter Zeit die verdünnte Lösung bis zu festen Marken eingefüllt, zweimal geschüttelt und der Widerstand gemessen. Die Zahl der Beobachtungen richtete sich nach der Schnelligkeit des Verlaufes. Bei den meisten Versuchen war nach etwa drei Stunden die Erscheinung in der Hauptsache abgelaufen; liess man dann über Nacht stehen, so zeigte sich am folgenden Morgen noch eine Aenderung in dem ursprünglichen Sinn. Die völlige Beendigung der Absorption konnte bei vielen Versuchen nicht abgewartet werden; besonders die alkalischen Lösungen zeigten eine sehr lange Einwirkungsdauer, oft von vier und mehr Tagen.

An diese Versuche schlossen sich meist Ausspülversuche an. Nach dem Vorgang von F. Kohlrausch bei seinen oben (vgl. p. 79) citirten Versuchen wurde nach zweimaligem, raschen Ausspülen des Gefässes Wasser eingefüllt und die zuerst rasche, später langsame Steigerung des Leitvermögens dieses Wassers gemessen. Die völlige Auswässerung war oft langwierig, indem die absorbirten Theilchen mit grosser Zähigkeit durch das Platinmohr festgehalten zu werden scheinen; sie wurde erleichtert durch Erwärmen im Wasserbad auf ca. 40° während 2—3 Stunden.

Die Schwankungen der Temperatur der Lösungen betrugen während eines einzelnen Versuches nie mehr als 3—4°. Die Anwendung von Bädern war wegen des vor jeder Ablesung nöthigen, starken Schüttelns, und da zu Anfang des Versuches eine möglichst rasche Aufeinanderfolge der einzelnen Beobachtungen durchaus wünschenswerth war, bedenklich. Die mittleren Temperaturen, bei denen die Versuche stattfanden, können wegen der Temperaturerniedrigung in der Nacht nur schätzungsweise gegeben werden.

*Berechnung.* Sämmtliche Beobachtungen jedes einzelnen

Versuches wurden auf eine gleiche Temperatur, meist 18° bezogen. Die Temperaturcoefficienten stellte mir für weitaus die meisten Lösungen Hr. Déguisne freundlichst zur Verfügung. Für Weinsäure und Kaliumcarbonat ermittelte ich sie selbst. Es wurden bei je vier Temperaturen die Leitvermögen beobachtet und daraus die Temperaturcoefficienten berechnet; es ergab sich  $1/\lambda \cdot d\lambda/dt$

$$\begin{aligned} &\text{für } \frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6, m = 0,00135 \text{ g-Aeq/l} \\ &= 0,0204 \text{ bei } 11,5^\circ \quad 0,0184 \text{ bei } 16,7^\circ \quad 0,0176 \text{ bei } 21,6^\circ \\ &\text{für } \frac{1}{2} \text{K}_2\text{CO}_3, m = 0,000392: \\ &= 0,0267 \text{ bei } 12,0^\circ \quad 0,0249 \text{ bei } 18,0^\circ. \end{aligned}$$

Die Moleculargehalte wurden aus den beobachteten Leitvermögen nach den Tabellen von F. Kohlrausch, für Weinsäure und Bariumhydroxyd von Ostwald<sup>1)</sup> abgeleitet.

Die zur Zeit des Eingiessens herrschende Leitfähigkeit wurde durch graphische Extrapolation gefunden und daraus der zu dieser Zeit gehörige Gehalt an g-Aequivalenten berechnet. Die Curven sind zum Theil in Taf. I Fig. 1 und 2 gegeben.

Bei Lösungen, deren Moleculargehalt nicht grösser als 0,0001 war, wurden die Leitvermögen des benutzten Lösungswassers abgezogen, bei den andern nicht.

*Einfluss blanker Platinelectroden bez. des Glases.* Blanke Platinelectroden rufen in den genannten verdünnten Lösungen nur sehr geringe Absorptionserscheinungen hervor, wie aus folgenden Versuchen erhellt: Man benutzte ein kleines Glasgefäss mit blanken Platinelectroden von der Oberfläche  $30 \times 36 \text{ mm}^2$  und 29 mm Abstand. Die Capacität betrug auf Quecksilber bezogen:  $1686 \cdot 10^{-8}$ . Füllung: 49 ccm.

Wurde eine 3 proc. Salzsäurelösung eingegossen und nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Stehen und zweimaligem Ausspülen durch Wasser ersetzt, so stieg das Leitvermögen anfangs schnell, erlangte aber schon nach ca. 10 Min. einen constanten Werth; der Verlauf war folgender:

1) W. Ostwald, Journ. pr. Chem. N. F. 32. p. 340. 1885 und 33. p. 357. 1886.

Seit der Füllung 1 2 3 5 9 12<sup>min</sup>  
 war  $\lambda_{15,5} \cdot 10^{10} = 16,80 \ 21,12 \ 25,63 \ 26,00 \ 26,43 \ 26,50$

Bei Eingiessen einer Salzsäure von 1,15 Proc. und Aus-  
 spülen wurde noch früher ein stabiler Zustand erreicht:

Nach 0,6 1,8 2,7 3,3<sup>min</sup>  
 war  $\lambda_{18} \cdot 10^{10} = 19,58 \ 25,36 \ 25,64 \ 25,79$

Analoge Versuche mit  $\text{HNO}_3$ - und  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen  
 (beide ca. 1 proc.) hatten durchaus negative Ergebnisse; die  
 kleinen Aenderungen hatten verschiedenen Sinn und über-  
 stiegen nicht die Versuchsfehler.

Eine  $\text{NH}_3$ -Lösung ( $m = 0,00634$ ), die bei Gegenwart pla-  
 tinirter Electroden starke Abnahme von  $\lambda$  zeigte (vgl. unten  
 p. 88 und 89), hatte nach fast viertägigem Stehen noch merk-  
 lich denselben Widerstand.

Bei verdünnten Lösungen von  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (in einem  
 ähnlichen Gefäss mit blanken Electroden von je ca.  $2 \times 3 \text{ cm}^2$   
 einseitiger Oberfläche und bei einer Flüssigkeitsmenge von  
 45 ccm) hat Hr. Déguisne auch einen geringen Einfluss des  
 blanken Platins beobachtet. Die Leitvermögen sind auf eine  
 willkürliche Einheit bezogen:

$\text{HCl}$ -Lösung.  $m = 0,0001$  bei  $23^\circ$ :

Zeit n. d. Füllung 2 6 26<sup>m</sup> 1<sup>h</sup> 31 2<sup>h</sup> 26<sup>min</sup>  
 $\lambda = 25,325 \ 25,338 \ 25,297 \ 25,277 \ 25,262$

$\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung,  $m = 0,001$  bei  $20^\circ$

Zur Zeit: 0 1<sup>h</sup> 43 11<sup>h</sup> 50 12<sup>h</sup> 12<sup>min</sup>  
 $= 70,44 \ 70,02 \ 69,54 \ 69,49$

$\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung,  $m = 0,0005$  bei  $23^\circ$

Zur Zeit: 0 9<sup>h</sup> 51<sup>min</sup>  
 $= 48,001 \ 41,975.$

Dass die Absorption von den Electroden und nicht etwa  
 vom Glas herrührt, erhellt aus folgendem Versuch mit kleinen  
 Electroden. In ein cylindrisches Glasfläschchen von 2,4 cm  
 Durchmesser war ein Glasstopfen eingeschliffen, durch den  
 ein mit Quecksilber gefülltes Doppelcapillarrohr geführt war;  
 in dieses waren, wie bei den Tauchelectroden von Kohlrausch,  
 unten zwei kleine blanke  $1 \text{ cm}^2$  grosse Platinelectroden von 1 cm

Abstand eingeschmolzen. Die Füllung betrug 17 ccm. Nach der Auswässerung zeigte eine  $\text{NH}_3$ -Lösung ( $m=0,002025$ ), welche bei Gegenwart platinirter Electroden starke Absorption aufwies, keine Spur einer solchen.

Nach diesen Versuchen bestätigt sich die Annahme, dass die Erscheinung wesentlich durch die Gegenwart von Platinmohr bedingt ist.

#### Versuche.

In das gut ausgewässerte Gefäß I wurde zur Zeit 0 eine durch Mischen mit Wasser (1.4 bis 1,6) verdünnte Lösung eingegossen. Man erhielt die allmählich abnehmenden Leitvermögen  $\lambda$  (Hg immer =  $10^{10}$  gesetzt) von der genähert angegebenen Beobachtungstemperatur je auf eine gemeinsame mit dem überschriebenen Coefficienten  $\Delta\lambda$  umgerechnet. Die Leitvermögen  $\lambda$  zur Zeit 0 sind graphisch extrapoliert. Aus ihnen ist der Gehalt der eingefüllten Lösungen abgeleitet.

Tabelle I.

HCl 0,00093 $10^{10} \cdot \Delta = 322,1$ $\Delta\lambda = 0,0164$			KOH 0,00034 $10^{10} \cdot \Delta = 68,10$ $\Delta\lambda = 0,0211$			$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 0,00092 $10^{10} \cdot \Delta = 82,15$ $\Delta\lambda = 0,0285$		
Zeit	Temp.	$\lambda_{18}$	Zeit	Temp.	$\lambda_{18}$	Zeit	Temp.	$\lambda_{18}$
min			min			min		
0,75	21,6°	320,5	0,83	18,2°	65,74	1,25	12,7°	80,20
2,08	21,6	319,0	2,25	18,1	63,17	3,33	12,7	78,18
3,25	21,6	318,6	3,67	18,0	61,35	5,00	12,7	77,00
4,67	21,6	318,2	5,17	17,9	60,02	6,50	12,7	75,94
7,4	21,6	317,6	7,0	17,8	58,96	8,58	12,8	75,61
10,5	21,6	317,4	9,2	17,7	58,12	10,1	12,8	74,72
27,7	21,0	316,8	12,5	17,5	57,39	11,8	12,8	74,11
57,5	20,5	316,4	14,4	17,5	56,78	13,1	12,8	73,66
1 <sup>b</sup> 26	20,1	316,1	16,0	17,5	56,35	14,7	12,8	73,22
2 0	20,1	315,2	20,4	17,4	55,96	17,5	12,8	73,18
3 12	20,1	315,2	27,7	17,1	55,27	19,8	12,6	72,81
6 40	20,5	314,6	34	16,9	54,95	23,7	12,6	72,38
7 10	20,5	314,4	59	16,3	54,73	27,6	12,7	71,73
10 20	20,0	313,7	1 <sup>b</sup> 50	15,4	53,65	31	12,7	71,76
24 30	20,0	313,5	2 32	15,0	53,20	36	12,7	71,71
			18 51	15,8	50,76	41	12,6	71,42
			25 34	15,8	50,60	47	12,6	71,29
			41 46	15,6	49,90	54	12,5	71,21
			47 5	16,5	49,97	1 2	12,5	71,27
						1 10	12,1	71,27
						2 24	12,9	70,20
						17 25	12,5	69,38
						20 50	13,1	68,95
						22 48	12,8	68,70

Die Abnahme des Leitvermögens betrug also

2,6 Proc.      27 Proc.      16 Proc.

Die folgenden Versuche betreffen die allmähliche Vermehrung des Leitvermögens von Wasser, welches nach dem Ausgießen der Lösung und nach einmaligem, gründlichen Spülen eingefüllt wurde. Die Leitungsvermögen  $\Delta_w$  des eingefüllten Wassers sind abgerechnet.

Die Versuche mit KOH und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schlossen sich an die vorigen an. Derjenige mit HCl bezieht sich auf eine 0,8 proc. Lösung, welche vor dem Ausgießen 12 Min. in dem Gefäß gestanden hatte. Vor dem Einfüllen des Wassers ( $\lambda = 4,0$ ) wurde zweimal gespült. Das hierzu benutzte Gefäß hatte ähnliche Beschaffenheit wie die vorigen. Es fasste 15 ccm. Da kein Thermometer am Stöpsel war, so wurden die Leitfähigkeiten nach der Zimmertemperatur corrigirt. Die Schwankung betrug höchstens  $1^\circ$ .

Tabelle II.

HCl $10^{10} \Delta_w = 4,0$			KOH $10^{10} \Delta_w = 1,3$			$\text{Na}_2\text{CO}_3$ $10^{10} \Delta_w = 1,45$		
Zeit	Temp.	$\lambda_{14}$	Zeit	Temp.	$\lambda_6$	Zeit	Temp.	$\lambda_{13}$
min			min			min		
0,25	$14^\circ$	4,40	0,58	$16^\circ$	0,83	0,58	$13^\circ$	0,31
0,50	14	4,83	2,08	16	1,19	2,75	13	0,63
0,83	14	5,43	3,25	16	1,48	4,25	13	0,82
1,25	14	7,89	4,67	16	1,66	5,58	13	0,96
1,92	14	8,55	5,42	16	1,82	6,67	13	1,10
2,83	14	9,51	8,3	16	2,14	7,92	13	1,20
4,00	14	10,76	9,5	16	2,25	12,1	13	1,36
5,50	14	11,41	11,5	16	2,35	15,7	13	1,49
6,45	14	11,89	13,2	16	2,47	20,2	13	1,60
10,2	14	12,71	16,2	16	2,51	23,2	13	1,72
15,0	14	13,73	21,8	16	2,68	28,5	13	1,79
21,2	14	14,42	27,6	16	2,76	30,7	13	1,84
27,5	14	14,55	38,5	16	2,88	32,2	13	1,88
32,0	14	14,77	56	16	3,00	2 <sup>h</sup> 25	13	2,29
3 <sup>h</sup> 31	14	18,76	1 <sup>h</sup> 19	16	3,09	19 55	13	2,52
4 33	14	19,54	2 25	16	3,24	41 52	13	2,64
44	14	24,09	18 40	15	3,55			
53	14	25,16	26 48	15	3,64			
74	14	26,70	42 37	16	3,68			
			43 35	16	3,70			

Entnimmt man zu diesen Werthen von  $\lambda$  für HCl aus den Kohlrausch'schen Tabellen die entsprechenden Aequi-

valentgehalte, so ergibt sich, dass der Gehalt von HCl der Flüssigkeit in 74 Stunden von  $m = \text{ca. } 0,00002$  auf  $m = \text{ca. } 0,00009$  gestiegen ist; dies würde einer absorbirten Menge von  $0,038 \text{ mg HCl}$  entsprechen. Diese Schätzung zeigt, dass durch chemische Analyse keinesfalls Aufschluss über das Wesen der Erscheinung zu erhoffen war, wenigstens nicht bei Anwendung so kleiner Mengen Platinmohr, wie sie auf den Electroden niedergeschlagen sind.

**Versuch mit HCl,  $m = 0,0014$  und Platinmohr.**

In der, allerdings erfolglosen Absicht, bei etwas grösseren Mengen von Platinmohr auf chemischen Wege der Erscheinung auf den Grund zu gehen, stellte man den nachfolgenden Versuch an: Das Präparat,  $1 \text{ g}$  chemisch reinen Platinmohrs von E. Merck in Darmstadt, wurde wiederholt und während längerer Zeit in einem Jenaer Becherglas ausgekocht, und erst als das electrische Leitvermögen des Spülwassers durch diese Behandlung nur noch eine geringe Erhöhung erlitt, brachte man das schwarze Pulver in das oben beschriebene (vgl. p. 82) Gefäss mit blanken Electroden. Durch einen Vorversuch wurde festgestellt, dass die Capacität durch das Schütteln mit dieser, von fein vertheiltem Platinmohr geschwärzten Flüssigkeit nicht geändert wurde und genügend constant blieb. Nach längerem Stehenlassen in der Kälte goss man dann das überstehende Wasser ab und eine verdünnte HCl-Lösung,  $m = 0,001$  ein. Man beobachtete dann folgende Abnahme des Leitvermögens, wobei vor jeder Beobachtung geschüttelt wurde:

Tabelle III.

Zeit	Temp.	$\lambda_{15}$	Zeit	Temp.	$\lambda_{15}$
1,0 <sup>min</sup>	14°	458,3	52 <sup>min</sup>	16°	420,7
2,8	14	456,5	1 <sup>h</sup> 5	16	418,8
3,9	14	451,5	1 50	16	418,9
5,5	14	447,8	17	15	381,0
8,9	14,5	443,2	20	16	381,8
13,5	15	441,3	ohne Schütteln	14,5	376,6
20,5	15	435,3	24 17		
29,3	15,5	428,4	mit Schütteln		
43	16	425,1	24 19	14,5	375,2



Auf der zugehörigen Curve wird für den Zeitpunkt der beendigten Füllung extrapoliert:  $\lambda_{15} = 469 \cdot 10^{-10}$ , also der Gehalt an  $g = \text{Äquivalenten}$

$$m = 0,00143.$$

Die Abnahme des Leitvermögens beträgt in 24 Stunden 20,0 Proc.

Die absorbierte Menge HCl berechnet sich aus dem Anfangsgehalt und dem Gehalt nach 24 Stunden  $m = 0,00109$ , zu 0,6 mg, da die Füllung 49 ccm betrug.

#### Fernere Versuche.

**Absorption.** Die weiteren Versuche sollen nur mit den Schlussresultaten (Tab. IV) und graphisch (Taf. I) mitgeteilt werden, wobei auch die vorigen Versuche angeschlossen werden.  $m$  bedeutet den Anfangsgehalt der Lösung,  $\lambda_0$  das ursprüngliche Leitvermögen der in das Gefäß  $G$  (vgl. p. 84) zur Zeit Null eingegossener Flüssigkeit,  $\lambda_z$  das Leitvermögen derselben zur Zeit  $z$ , nach welcher der Versuch abgebrochen wurde, beide gültig für die Temperatur  $t$ ; immer  $Hg = 10^{10}$  gesetzt.  $A$  ist die Abnahme des Leitvermögens in Procenten des Anfangswerthes.

Das Wasser, mit welchem die Lösung hergestellt worden war hatte  $\lambda = 1,1$  bis 1,6.

Unter  $C$  ist die Curve des Verlaufs (Taf. I) verzeichnet.

Tabelle IV.

	$m$	$t$	$Z$	$\lambda_0$	$\lambda_z$	$A$	$C$	$G$
HCl	0,000929	18,0	$10^{1/4}$ <sup>b</sup>	322,1	313,7	2,61	1	I.
	0,000587	18,0	< 17	199,8	188,9	5,45	2	I.
	0,000065	18,0	$8^{1/2}$	19,37	16,87	12,9	3	I.
	0,000025	18,0	$6^{1/2}$	5,66	4,05	28,5	—	I.
HNO <sub>3</sub>	0,001188	13,0	$41^{1/3}$	375,5	354,7	5,5	5	I.
	0,000606	12,0	$17^{1/2}$	202,5	190,6	4,92	6	I.
	0,001291	10 0	$23^{1/3}$	382,1	373,0	2,38	—	II.
$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,001373	13,0	$22^{2/3}$	411,9	358,5	12,9	8	I.
	0,001373	13,0	< $18^{1/4}$	411,9	393,0	4,58	—	II.
	0,000151	13,0	$41^{1/2}$	44,57	39,81	10,68	—	<sup>1)</sup>
$\frac{1}{2}$ C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	0,00137	11,5	24	108,8	101,5	6,71	—	I.
	0,000079	11,5	1 9'	18,60	13,21	30,0	11	II.

1) Becherglas mit 83 ccm Flüssigkeit mit platinirten Electroden von je 4 cm<sup>2</sup> einseitiger Fläche und 0,8 cm Abstand.

	<i>m</i>	<i>t</i>	<i>Z</i>	$\lambda_0$	$\lambda_s$	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>G</i>
$\frac{1}{3}$ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,00148	12,0	17 $\frac{1}{2}$ <sup>b</sup>	126,5	114,25	9,68	13	I.
KOH	0,00365	14,0	42 $\frac{2}{3}$	718,2	690,1	3,91	—	I.
	0,000340	18,0	47	68,1	50,02	26,67	17	I.
	0,00308	18,0	17 $\frac{1}{4}$	659,6	646,4	2,00	(18) <sup>1)</sup>	II.
	0,000401	18,0	47	81,2	61,51	24,26	—	II.
	0,000081	18,0	< 21	14,5	7,28	49,79	—	II.
NaOH	0,001095	18,0	21 $\frac{1}{2}$	177,3	165,6	6,60	19	II.
	0,000567	18,0	17 $\frac{3}{4}$	99,2	86,95	11,32	—	II.
	0,000125	18,0	6	14,90	9,40	36,91	—	II.
NH <sub>3</sub>	0,00634	18,0	> 18 $\frac{1}{2}$	71,5	60,4	15,38	22	II.
	0,002025	18,0	23 $\frac{1}{2}$	40,0	9,42	76,45	—	II.
	0,00120	18,0	77	28,38	13,28	53,21	(24)	II.
$\frac{1}{2}$ Ba(OH) <sub>2</sub>	0,00547	18,0	21 $\frac{1}{2}$	1026,5	964,8	5,04	(25)	I.
	0,00184	12,0	17	289,2	264,6	8,51	26	I.
$\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,00114	12,0	7 $\frac{1}{2}$	117,2	106,9	87,9	27	I.
	0,000114	18,0	21 $\frac{1}{3}$	11,65	10,26	11,07	—	II.
$\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,000918	13,0	22 $\frac{3}{4}$	82,15	68,75	16,37	30	I.
	0,000089	13,0	22 $\frac{1}{3}$	6,67	5,73	14,93	—	II.

Die Ordinaten sind für HCl,  $m = 0,000065$  verzehnfacht, für Weinsäure verfünffacht worden.

Die untersuchten zweibasischen Säuren und Ba(OH)<sub>2</sub> zeigen einen schnelleren Verlauf der Absorption als die einbasischen Säuren- und Hydroxydlösungen. Phosphorsäure scheint auch in Betreff dieser Erscheinung den einbasischen Säuren nahestehen. Bei den beiden Carbonaten ist das Gefälle der Curven nahezu dasselbe wie bei den Hydroxyden von gleichem Aequivalentgehalt. Ammoniak zeigt eine besonders hartnäckige Abnahme des Leitvermögens. Verringerung des Aequivalentgehalts verlangsamt den Verlauf, wie aus den Curven für Salzsäure hervorgeht.

*Wiederabgabe.* An die meisten dieser Versuche schlossen sich Versuche, betreffend die Wiedergabe der absorbirten Mengen an reines Wasser, an. Sie wurden nach dem Schema der obigen Beispiele ausgeführt und sind theilweise in Fig. 3 für die ersten 1—2 Stunden graphisch dargestellt. Von den empirischen Werthen des Leitvermögens zog man stets das des benutzten Wassers ab.

1) Die geklammerten Zahlen bezeichnen die Curven von Ausspülversuchen, die sich an den zugehörigen Versuch anschlossen.

In den Curven IIa und IIIa sind die Ordinaten in  $\frac{1}{3}$  der wirklichen Grösse aufgetragen. Dieselben bedeuten die Nachwirkung einer 1,8 proc. HCl nach einer Einwirkung von etwa 10 Min. und nach zweimaligem Ausspülen; IIa bei 20°, IIIa bei 13°. Die Leitfähigkeiten sind auf bez. 18° und 13,5° bezogen.

Curve Ia zeigt den Verlauf des (p. 85) mitgetheilten Versuchs mit HCl.

Die anderen Curven gehören zu Versuchen, welche sich an in der Tabelle mitgetheilte anschlossen, und sind mit denselben Zahlen unter Hinzufügung des Index *a* bezeichnet, wie die zu diesen letzteren gehörigen Curven.

Die Abgabe ist bei verschiedenen Lösungen verschieden stark beschleunigt und in der Hauptsache von dem Gehalt der ursprünglichen Lösung, deren Ausspülung vorgenommen wird, abhängig. Bei  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheinen die absorbirten Mengen schon bei dem zweimaligen Vorspülen fast ganz in Lösung gegangen zu sein; wenigstens zeigen sich bei  $\text{HNO}_3$  und  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  so gut wie keine Zunahmen der Leitfähigkeiten des Spülwassers und bei  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur sehr geringe (vgl. Curven 24a und 8a Fig. 3).

*Dauernde Aenderungen.* Bei einer sehr verdünnten Weinsäurelösung  $m = 0,000079$ , zeigte sich eine sehr starke Abnahme des Leitvermögens innerhalb ca. 24 Stunden. Man fand bei 11°, anfangs  $\lambda \cdot 10^{10} = 14,4$ , dann nach 39 Stunden 3,54, nach 44 Stunden 3,13.

Ausgegossen, zweimal mit Wasser gespült und gefüllt, ergab sich keine Aenderung der Füllung mehr. Bei einer weniger verdünnten Weinsäurelösung ( $m = 0,00137$ ) erreichte der Werth des Leitvermögens schon nach 24 Stunden einen constanten Werth.

Etwas ähnliches zeigte sich bei einer Ammoniaklösung  $m = 0,00634$ , die während 14 Tagen unberührt und mit dem Glasstopfen fest verschlossen stehen blieb.

Man beobachtete für 18° Anfangs  $\lambda \cdot 10^{10} = 60,43$ , nach 14 Tagen 3,00, nach 16 Tagen 3,33, also ein Zurückgehen des Werthes fast bis auf Wasser. Mit dem Nessler'schen Reagens konnte in der Lösung vom Leitvermögen  $3,33 \cdot 10^{10}$   $\text{NH}_3$  nicht mehr nachgewiesen werden. Das Leitvermögen neu ein-

gebrachten Wassers stieg bei längerem Stehen nur sehr allmählich an, in den ersten 6 Stunden von 1,18 auf 1,58. Auch Erwärmen im Bad auf  $40^{\circ}$  während  $1\frac{1}{2}$  Stunden bewirkte keine wesentlich grössere Zunahme von  $\lambda$ . Man liess mit demselben Wasser noch mehrere Tage stehen und beobachtete täglich das Leitvermögen, doch waren die Aenderungen bald so klein, dass man nicht mit Sicherheit sagen konnte, ob sie von dem wieder in Lösung tretenden Ammoniakgase oder von der Glasauflösung herrührten.

In diesen Fällen scheint mit der Anwesenheit des Platinmohrs ein zerstörender chemischer Process zusammenzuhängen.

**8. Die Siedepunktserhöhung  
von einigen aethyl- und methylalkoholischen  
Salzlösungen<sup>1)</sup>; von J. Woelfer.**

(Hierzu Taf. II Fig. 4—7.)

Bekanntlich zeigen die wässerigen Lösungen von Electrolyten Abweichungen von den durch Raoult<sup>2)</sup> und van't Hoff<sup>3)</sup> gefundenen Gesetzen für osmotischen Druck, Gefrierpunktniedrigung, Dampfdruckverminderung und Siedepunkterhöhung. Für dieses Verhalten sucht Arrhenius<sup>4)</sup> den Grund in einer Dissociation der gelösten Substanzen, welche zugleich die Vorbedingung für die electrolytische Leitung ist. Raoult<sup>5)</sup> hat nun die Dampfdruckverminderung von Salzen in *Alkohol* „normal“ gefunden, sodass bei diesem Lösungsmittel eine Dissociation nicht eintreten schien.

Im Gegensatz dazu hat Völlmer<sup>6)</sup> eine electriche Leitfähigkeit bei Salzen in alkoholischer Lösung nachgewiesen und sogar den für vollständige Dissociation geltenden Grenzwert des molecularen Leitungsvermögens in den meisten Fällen zu bestimmen vermocht. Um diesen Widerspruch aufzuklären, habe ich unter Benutzung des Beckmann'schen Apparates die Siedepunktserhöhung alkoholischer Lösungen zu bestimmen versucht.

Bei der Untersuchung, welche im hiesigen physikalischen Laboratorium ausgeführt wurde, ist mir durch Herrn Prof. Dr. Dorn in freundlichster Weise Rath und Unterstützung zu Theil geworden, wofür ich nicht unterlassen kann an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

1) Die Ergebnisse für die aethylalkoholischen Lösungen sind zum grossen Theil der Inaug. Diss. des Verfassers (Halle 1894) entnommen.

2) Raoult, *Compt. rend.* **107**, p. 442, 1888.

3) Van't Hoff, *Zeitschr. für physik. Chemie* **I**, p. 481, 1887.

4) Arrhenius, *Zeitschr. für physik. Chemie* **I**, p. 631, 1887.

5) Raoult, *Ann. de chim. et phys.* **6**, p. 346, 1885.

6) B. Völlmer, *Inaug. Diss. Halle 1892*; *Wied. Ann.* **52**, p. 339, 1894.

### Der Alkohol und die Salze.

Untersucht wurden die von Völlmer verwendeten Salze zuerst in Aethyl-, dann in Methylalkohol. Um möglichst zuverlässige Resultate zu erhalten, musste auf die Beseitigung von Unreinigkeiten, insbesondere auf die Entfernung des Wassers, die grösste Sorgfalt verwendet werden.

Für die Entwässerung des Aethylalkohols wurde die auch von Völlmer<sup>1)</sup> benutzte Methode von Mendelejeff angewendet. Der Alkohol blieb längere Zeit in einer Flasche mit frisch gebranntem Kalk stehen und wurde davon in die Aufbewahrungsflasche destillirt. Die letztere war nach dem Muster der von Völlmer<sup>2)</sup> beschriebenen eingerichtet.

Der Methylalkohol wurde zunächst ebenso behandelt; da jedoch ein Theil desselben vom Kalk aufgenommen und festgehalten, auch mehrmals die Flasche durch den aufquellenden Kalk zersprengt wurde, so benutzte ich später nach dem Vorgange von J. Holland<sup>3)</sup> gebranntes Kupfersulfat, von welchem nach mehrtägigem Stehen und häufigem Umschütteln der Methylalkohol abdestillirt wurde.

Dass man auf die letztere Art bessere Erfolge erzielt, zeigte sich in doppelter Weise. Bei Vergleichung der auf denselben Barometerstand reducirten Siedepunkte fand sich, dass der mit Kalk behandelte Alkohol einen um  $0,32^{\circ}$  höher gelegenen Siedepunkt besass, als der andere, was auf das Vorhandensein von Wasser hindeutet. Dasselbe ergab sich bei Bestimmung der electrischen Leitfähigkeit. Dieselbe betrug bei dem ersteren  $2,3 \cdot 10^{-10}$ , bezogen auf Quecksilber, bei dem letzteren jedoch nur  $1,5 \cdot 10^{-10}$ .

Die zu den Versuchen verwendeten Salze waren theils von Schering, theils von Kahlbaum in Berlin bezogen. Da die meisten von ihnen Krystallwasser enthalten oder stark hygroscopisch sind, musste ihnen vor dem Gebrauch das Wasser entzogen werden. Es geschah dies in einem kupfernen Trockenofen mit doppelter Wandung und Anilinfüllung, in

1) B. Völlmer, Inaug. Diss. p. 7 u. f.

2) B. Völlmer, Wied. Ann. 52. p. 330. 1894.

3) J. Holland, Wied. Ann. 50. p. 263. 1893.

dessen Innerem eine Temperatur bis gegen  $180^{\circ}$  erzeugt werden konnte. Hierin wurden sie solange dem erforderlichen Temperaturgrad ausgesetzt, bis wiederholte Wägungen eine Gewichtsabnahme nicht mehr erkennen liessen. Nachdem die Substanz in eine feste Form gepresst und in kleine Wägeflaschen gebracht war, wurde sie zur Beseitigung etwaiger Luftfeuchtigkeit nochmals einem Trockenprocess unterworfen. Das Chlorcalcium, welches erst bei sehr hoher Temperatur sein Wasser abgibt, wurde über der Bunsenflamme im Porzellantiegel gegläht.

#### Der Siedeapparat und die Versuchsanordnung.

Zur Benutzung kam der zweite von Beckmann beschriebene Siedeapparat.<sup>1)</sup> Das eigentliche Siedegefäss befand sich in einem Glascylinder mit doppelter Wandung, welcher im Innern gleichfalls Alkohol enthielt und das Siedegefäss mantelartig umgab, um die Wärmeausstrahlung möglichst zu verhindern. Dieser Glasmantel stand auf einem Kasten von Asbestpappe, der zwei Abzüge für die erwärmte Luft trug. Das Siedegefäss selbst war aus ziemlich dünnwandigem Glas hergestellt und besass im Boden einen eingeschmolzenen Platinstift behufs besserer Wärmezuführung. Als Siederleichterung dienten ausserdem gewöhnliche Granaten, die vorher in Salpetersäure ausgekocht waren. Das Thermometer, nach Beckmann's Angaben gefertigt, besass einen Umfang von fünf Grad und war in Centigrade eingetheilt.

Als Wärmequelle diente die nichtleuchtende Flamme zweier Bunsenbrenner, bei denen der Gaszufluss durch einen Hahn regulirt werden konnte. Um eine Ueberhitzung zu vermeiden, darf man, besonders bei schwerer löslichen Substanzen, die Flamme nicht zu gross wählen. Für den Aethylalkohol zeigte es sich ausreichend, die Flamme etwa am unteren Rande des Asbestkastens endigen zu lassen. Es vergeht freilich bis zum Eintritt des Siedens eine Zeit von  $1-1\frac{1}{2}$  Stunden, dafür aber gewinnt der ganze Versuch an Sicherheit. Beim Methylalkohol bin ich, um diese Zeit abzukürzen, etwas anders verfahren.

1) Zeitschr. für physik. Chemie 8. p. 223. 1891.

Es wurde zunächst die gewöhnliche Bunsenflamme benutzt, bis die Bildung von Dampfblasen den Beginn des Siedens ankündigte. Dies geschah in der Regel nach 20—25 Minuten. Dann drehte ich den Hahn zu und erhitzte weiter mit der Sparflamme, die sich völlig ausreichend erwies, das Lösungsmittel im Sieden zu erhalten.

Bei den späteren Versuchen wurde auch ein Gasdruckregulator angewendet und der Druck selbst an einem seitlich angebrachten Manometer beobachtet. Gegen starke Druckänderungen, wie sie gewöhnlich am späten Nachmittag eintreten, zeigte sich jedoch derselbe ziemlich wirkungslos.

#### Nothwendige Correctionen.

Die Sicherheit der Beobachtungsergebnisse wird noch besonders durch zwei Umstände beeinträchtigt. Es ist dies erstens die Veränderlichkeit des Barometerstandes, welche eine Aenderung des Siedepunktes mit sich führt. Es ist daher nothwendig, bei jeder Ablesung des Siedepunktes auch den Barometerstand genau zu notiren. Hat man eine Reihe von sicheren Beobachtungen für verschiedene Barometerstände, so lässt sich daraus die Aenderung des Siedepunktes für 1 mm Druckunterschied leicht berechnen. Beim Aethylalkohol fand sich hierfür  $0,032^{\circ}$ , beim Methylalkohol der wenig davon verschiedene Werth  $0,033^{\circ}$ . Die hierher rührenden Correctionen erreichen also schon für 0,1 mm Barometerunterschied den Betrag von  $0,003^{\circ}$ .

Eine zweite Fehlerquelle entsteht dadurch, dass trotz des angebrachten Kühlers ein Verlust von Alkohol stattfindet. Um diese Grösse zu ermitteln, wurde der Apparat nach beendetem Versuche nochmals gewogen. Bei kürzeren Versuchen ergab sich dafür etwa 0,5 Proc., ein Werth, der ohne merklichen Einfluss auf das Resultat ist. Bei den schwerer löslichen Salzen, welche eine Versuchsdauer von mehreren Stunden bedingten, stieg die Verdunstung bis über 1 Proc. Dieser Verlust an Lösungsmittel ist bei der Berechnung auf die einzelnen Concentrationen vertheilt worden.



## Berechnung aus den Versuchen.

Der Berechnung zu Grunde gelegt wurde die von Arrhenius<sup>1)</sup> abgeleitete Formel für die Erhöhung des Siedepunktes

$$dT = \frac{0,02 T^2}{r} \cdot n$$

Darin bedeutet  $T$  die absolute Siedetemperatur,  $r$  die Verdampfungswärme des Lösungsmittels und  $n$  die Anzahl der Grammmoleculé Substanz in 100 g des Lösungsmittels. Wenn die Siedepunkterhöhung  $dT$  bekannt ist, so lässt sich daraus das Moleculargewicht  $M$  des gelösten Stoffes berechnen. Es ist nämlich  $n \cdot M = g$ , wenn  $g$  den Procentgehalt der Lösung bedeutet, und infolge dessen

$$M = \frac{0,02 T^2}{r} \cdot \frac{g}{dT}$$

Diese Formel gilt jedoch nur für normale Lösungen, d. h. solche, deren Moleculé nicht in Ionen zerfallen. Sind jedoch von den vorhandenen  $n$  Moleculén  $x$  in je  $k$  Ionen zerfallen oder dissociirt, so wird der osmotische Druck das  $i$ -fache des normalen, wenn

$$i = \frac{n - x + kx}{n} = 1 + (k - 1)\alpha$$

gesetzt wird. Im Falle der Dissociation wird daher die Siedepunkterhöhung  $i$ -mal grösser, und  $M$  nur gleich dem  $i$ -ten Theile des wirklichen Moleculargewichts werden. Sei dieser Werth  $M_1$ , so besteht die Gleichung  $i M_1 = M$ . Ist nun für irgend eine Concentration  $M_1$  aus der Formel berechnet, so ergibt sich aus  $i M_1 = M$  der Werth für  $i$ . Aus  $i = 1 + (k - 1)\alpha$  ist dann der Dissociationsgrad  $\alpha$  der betreffenden Lösung zu bestimmen.

In den folgenden Tabellen steht in der ersten Verticalreihe die verwendete Menge des Lösungsmittels in Gramm, und zwar gilt jedesmal die erste Zahl für den Anfang, die zweite für den Schluss des Versuches. Die zweite Reihe enthält in jeder Zeile die Gesamtmenge der bis dahin eingeworfenen Substanz in Gramm, die dritte die entsprechende

1) Zeitschr. für phys. Chemie 4. p. 550. 1889.

Gesammterhöhung in Graden Celsius. In der vierten findet sich der Procentgehalt bezogen auf 100 g des Lösungsmittels, und in der fünften das dazu gehörige berechnete Moleculargewicht. Die untersuchten Salze sind dieselben wie bei Völlmer mit Ausschluss des Chlornatriums, das wegen zu geringer Löslichkeit wegfallen musste.

Die Zahlen für Jodkalium in Aethylalkohol gebe ich nur mit einiger Zurückhaltung, da diese Substanz sich für die Untersuchung etwas unbequem erwies. Das Thermometer zeigte nämlich, vermuthlich infolge eines starken Verbrauches von Lösungswärme, während der Auflösung beträchtliche Schwankungen, welche die Beobachtung erschwerten. Dazu kommt noch die geringe Löslichkeit und das hohe Moleculargewicht, beides ungünstige Momente für die Untersuchung.

#### Aethylalkohol als Lösungsmittel.

Chlorlithium (LiCl).  $M = 42,4$ .

##### I.

Lösungs- mittel	Substanz	Erhöhungen	Procent- gehalt	Berechnete $M$
12,39	0,0446	0,162	0,35	26,3
	0,0957	0,292	0,76	31,2
	0,1877	0,534	1,52	33,6
12,35	0,2735	0,732	2,21	35,7

##### II.

13,23	0,0261	0,090	0,20	25,9
	0,0531	0,168	0,40	28,2
	0,1656	0,440	1,25	33,7
13,18	0,2824	0,693	2,14	36,5

##### III.

13,54	0,0181	0,066	0,18	23,9
	0,0587	0,188	0,43	27,4
	0,1033	0,308	0,76	29,3
	0,1664	0,455	1,23	33,0
13,50	0,3184	0,751	2,36	37,1

##### IV.

13,10	0,0114	0,042	0,09	24,5
	0,0477	0,163	0,36	26,4
	0,0923	0,281	0,70	29,7
	0,1795	0,495	1,38	33,0
13,03	0,2552	0,663	1,96	35,0

Jodkalium (KJ).  $M = 165,5$ .

##### I.

13,63	0,0352	0,030	0,26	101,7
	0,0718	0,056	0,53	111,4
	0,1256	0,083	0,93	131,7
13,53	0,1802	0,107	1,33	147,1

Lösungs- mittel	II.			
	Substanz	Erhöhungen	Procent- gehalt	Berechnete <i>M</i>
13,41	0,0328	0,027	0,24	107,1
	0,1220	0,080	0,91	134,9
13,28	0,1914	0,116	1,44	146,6
III.				
13,90	0,0290	0,026	0,21	94,8
	0,1194	0,078	0,86	130,1
	0,1558	0,095	1,12	139,4
13,84	0,2303	0,131	1,66	149,7

Jodnatrium (NaJ). *M* = 149,5

I.				
18,54	0,0667	0,046	0,36	92,5
	0,1321	0,084	0,71	99,8
	0,1696	0,105	0,91	102,9
	0,2506	0,149	1,35	107,1
18,51	0,3354	0,193	1,81	110,8
II.				
13,34	0,0373	0,038	0,28	86,9
	0,0863	0,078	0,65	98,1
	0,2242	0,173	1,69	114,8
13,30	0,3244	0,236	2,44	122,1
III.				
17,74	0,1475	0,095	0,83	104,6
	0,2328	0,142	1,31	109,9
	0,3231	0,190	1,82	113,4
	0,4223	0,242	2,38	117,0
17,68	0,5284	0,285	2,99	123,7

Kaliumacetat (KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>). *M* = 98.

I.				
18,00	0,0337	0,034	0,19	65,1
	0,0695	0,066	0,38	69,2
	0,1016	0,092	0,56	73,6
	0,1741	0,138	0,97	82,8
17,96	0,3029	0,224	1,68	89,7
II.				
16,48	0,0761	0,072	0,46	75,6
	0,1551	0,136	0,94	81,5
	0,2342	0,195	1,42	85,9
	0,3120	0,248	1,89	90,2
16,44	0,3815	0,297	2,31	92,1
III.				
13,77	0,1848	0,186	1,34	85,3
	0,3184	0,300	2,31	91,1
	0,4250	0,382	3,10	95,5
13,73	0,5365	0,462	3,90	99,8

Natriumacetat ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).  $M = 81,9$ .

Lösungs- mittel	I.			
	Substanz	Erhöhungen	Procent- gehalt	Berechnete $M$
13,4	0,0174	0,027	0,13	56,6
	0,0415	0,061	0,30	60,9
	0,0736	0,092	0,55	70,5
	0,1000	0,118	0,75	75,3
13,35	0,1257	0,140	0,94	80,0
II.				
14,75	0,0294	0,041	0,20	57,5
	0,0740	0,087	0,50	68,4
	0,1106	0,118	0,76	75,5
14,60	0,1492	0,148	1,02	81,5
III.				
13,57	0,0159	0,025	0,12	55,4
	0,0443	0,061	0,33	63,5
	0,0786	0,098	0,58	70,1
	0,1046	0,117	0,77	77,2
13,50	0,1410	0,150	1,04	82,1

Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ).  $M = 169,7$ .

	I.			
13,52	0,0768	0,067	0,57	100,3
	0,1679	0,125	1,25	117,9
	0,2818	0,194	2,09	127,7
13,42	0,3327	0,216	2,49	133,2
II.				
13,40	0,0869	0,072	0,65	106,4
	0,1513	0,113	1,13	118,2
	0,2045	0,145	1,53	124,8
13,30	0,3485	0,231	2,62	134,0
III.				
13,66	0,1248	0,096	0,99	112,6
	0,1785	0,131	1,31	118,2
	0,2495	0,173	1,83	125,9
	0,3035	0,207	2,24	127,4
13,54	0,3813	0,247	2,82	134,7

Chlorcalcium ( $\text{CaCl}_2$ ).  $M = 110,7$ .

	I.			
13,19	0,0268	0,032	0,20	75,0
	0,0562	0,061	0,43	82,5
	0,0881	0,088	0,67	89,7
	0,1592	0,143	1,27	99,7
13,14	0,2275	0,192	1,72	106,2
II.				
13,75	0,0658	0,067	0,48	84,4
	0,1276	0,115	0,93	95,7
	0,2206	0,182	1,60	104,2
13,67	0,2631	0,210	1,92	107,6

Lösungs- mittel	III.			
	Substanz	Erhöhungen	Procent- gehalt	Berechnete <i>M</i>
13,37	0,0461	0,050	0,34	80,8
	0,1828	0,156	1,37	103,5
13,31	0,2891	0,233	2,16	109,3

Calciumnitrat ( $\text{CaN}_2\text{O}_8$ ).  $M = 163,8$ .

I.				
13,40	0,0309	0,024	0,23	113,5
	0,0715	0,051	0,53	123,6
	0,1345	0,087	0,99	135,4
	0,2054	0,121	1,53	149,5
	0,2718	0,154	2,03	155,6
13,34	0,3235	0,178	2,41	160,2
II.				
12,85	0,0308	0,025	0,24	113,3
	0,0916	0,063	0,71	133,7
	0,1500	0,096	1,25	143,6
	0,2321	0,138	1,81	154,7
	0,3085	0,178	2,40	159,4
12,80	0,3816	0,211	2,97	165,4

Methylalkohol als Lösungsmittel.

Chlorlithium ( $\text{LiCl}$ ).  $M = 42,4$ .

I.				
11,60	0,0448	0,123	0,39	26,2
	0,0988	0,263	0,85	28,3
	0,1742	0,464	1,50	28,2
	0,2532	0,687	2,19	27,7
	0,3325	0,919	2,88	27,4
	0,4172	1,199	3,61	26,3
11,54	0,5278	1,576	4,57	25,3
II.				
11,70	0,0434	0,119	0,37	27,1
	0,0969	0,256	0,83	28,2
	0,1733	0,456	1,48	28,3
	0,2590	0,693	2,22	27,8
	0,3618	1,012	3,10	26,7
	0,4721	1,389	4,06	25,4
	0,5851	1,804	5,04	24,3
11,60	0,7192	1,329	6,20	23,2
III.				
11,37	0,0673	0,194	0,59	26,6
	0,1743	0,486	1,54	27,5
	0,2937	0,855	2,59	26,4
	0,4335	1,313	3,82	25,3
	0,5843	1,874	5,15	24,0
	0,7363	2,525	6,50	22,4
11,30	0,8904	3,265	7,88	21,0

Jodkalium (KJ).  $M = 165,5$ .

Lösungs- mittel	I.			
	Substanz	Erhöhungen	Procent- gehalt	Berechnete $M$
11,83	0,0448	0,032	0,38	102,9
	0,0962	0,065	0,81	108,8
	0,1509	0,103	1,28	109,6
	0,2676	0,184	2,17	111,3
11,77	0,4249	0,285	3,69	112,9
II.				
12,22	0,1551	0,102	1,27	108,3
	0,3434	0,220	2,82	111,3
	0,5388	0,335	4,42	114,7
	0,7395	0,457	6,07	115,5
	0,9635	0,605	7,92	114,0
	1,2081	0,766	9,93	112,8
12,16	1,4994	0,963	12,34	111,6
III.				
11,66	0,1421	0,100	1,22	106,1
	0,3172	0,210	2,72	112,9
	0,6324	0,413	5,44	114,6
	0,8899	0,579	7,66	115,0
	1,1616	0,768	10,01	113,4
11,61	1,4837	0,991	12,78	111,8

Jodnatrium (NJ).  $M = 149,5$ .

	I.			
12,26	0,0357	0,032	0,29	79,2
	0,0809	0,071	0,66	81,0
	0,1476	0,125	1,21	84,0
	0,2204	0,182	1,80	86,2
	0,3238	0,254	2,65	90,8
	0,4396	0,333	3,92	94,1
12,20	0,5711	0,427	4,68	95,4
II.				
11,67	0,2495	0,201	2,14	88,6
	0,4037	0,319	3,46	94,7
	0,6249	0,490	5,37	95,3
	0,8472	0,665	7,28	95,3
	1,0852	0,867	8,54	93,8
11,61	1,3432	1,120	11,57	89,9
III.				
12,11	0,1201	0,101	0,99	85,5
	0,2408	0,194	1,99	89,3
	0,4389	0,340	3,63	92,8
	0,6467	0,494	5,35	94,4
	1,0904	0,860	9,03	91,5
	1,5543	1,275	12,89	89,1
	1,9099	1,623	15,86	85,1
	2,1020	1,833	17,47	82,9
12,02	2,3519	2,113	19,56	80,6

Lösungs- mittel	Substanz	IV.		
		Erhöhungen	Procent- gehalt	Berechnete <i>M</i>
11,60	0,2602	0,219	2,22	88,4
	0,5680	0,450	4,85	94,0
	0,7881	0,628	6,73	93,4
	1,1074	0,910	9,47	90,6
	1,3874	1,160	11,88	89,1
	1,7003	1,481	14,56	85,5
	2,0162	1,828	17,28	82,3
	2,3051	2,163	19,75	79,5
	2,7091	2,660	23,23	76,0
11,54	3,1225	3,261	26,78	71,5

Kaliumacetat ( $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).  $M = 98$ .

I.				
13,06	0,0236	0,025	0,18	62,9
	0,0574	0,059	0,44	64,8
	0,1220	0,112	0,93	72,7
	0,1811	0,160	1,37	75,4
	0,2460	0,214	1,88	76,7
	0,2912	0,252	2,23	77,2
13,02	0,3846	0,330	2,95	77,9

II.				
13,50	0,0367	0,036	0,26	65,7
	0,0769	0,073	0,57	67,9
	0,1223	0,112	0,91	70,5
	0,1828	0,162	1,35	72,9
	0,2420	0,211	1,80	74,2
	0,3077	0,262	2,29	76,2
13,43	0,4258	0,358	3,18	77,1

III.				
11,82	0,2663	0,254	2,30	77,2
	0,4382	0,420	3,71	77,0
	0,6146	0,598	5,21	75,9
	0,8454	0,838	7,18	74,5
	1,1296	1,141	9,60	73,2
11,76	1,4310	1,521	12,58	72,1

IV.				
12,12	0,2293	0,219	1,89	75,3
	0,4728	0,440	3,98	77,3
	0,7418	0,717	6,13	74,6
	1,0853	1,063	9,00	73,7
	1,4757	1,474	12,24	72,3
12,02	2,1327	2,150	17,71	71,8

Natriumacetat ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).  $M = 81,9$ .

I.				
12,94	0,0458	0,058	0,35	53,1
	0,0918	0,111	0,77	55,7
	0,1554	0,167	1,20	62,8
	0,2257	0,238	1,75	63,9
	0,2951	0,298	2,28	66,8
	0,3850	0,390	2,99	66,8

Lösungs- mittel	Substanz	II.		Berechnete <i>M</i>
		Erhöhungen	Procent- gehalt	
13,07	0,0423	0,053	0,32	53,1
	0,0935	0,104	0,72	59,8
	0,1477	0,157	1,13	62,8
	0,2153	0,226	1,65	63,6
	0,3041	0,310	2,33	65,6
13,00	0,4000	0,404	3,08	66,3
III.				
11,95	0,2040	0,227	1,71	65,4
	0,4250	0,467	3,56	66,4
	0,6469	0,728	5,43	65,0
	0,9573	1,091	8,05	64,2
	1,2875	1,440	10,84	65,5
11,85	1,5420	1,709	13,02	66,2

Calciumnitrat ( $\text{CaN}_2\text{O}_6$ ).  $M = 163,8$ .

I.				
11,66	0,1061	0,071	0,91	111,5
	0,2712	0,165	2,22	122,8
	0,3605	0,212	3,08	127,1
	0,4639	0,272	3,97	127,6
	0,6303	0,352	5,40	134,1
	0,9166	0,492	7,86	139,7
	1,1121	0,592	9,54	140,9
	1,1873	0,631	10,20	141,4
11,57	1,3431	0,711	11,54	142,1
	1,4674	0,775	12,77	142,4
II.				
11,52	0,2101	0,128	1,82	124,0
	0,4027	0,237	3,49	128,5
	0,5629	0,317	4,87	134,3
	0,7154	0,390	6,22	138,7
	0,9054	0,488	7,87	140,3
	1,0931	0,588	9,55	141,4
	1,3929	0,741	12,13	142,5
	1,5529	0,832	13,54	141,6
	1,7623	0,957	15,38	139,9
11,45	1,9983	1,095	17,45	138,7

#### Deutung der Resultate.

Zur besseren Uebersicht sind die Resultate auf den Tafeln durch Curven dargestellt worden, und zwar gilt I für Aethylalkohol, II für Methylalkohol als Lösungsmittel. Als Ordinaten sind auf beiden die aus der Formel berechneten Moleculargewichte, als Abscissen in Taf. I der zehnfache, in Taf. II der einfache Procentgehalt der Lösung aufgetragen. Die gestrichelten Curven in I sind in später erörterter Weise aus den



Beobachtungen Völlmer's über die electriche Leitfähigkeit abgeleitet.

Für die Betrachtung der Curven erinnern wir uns an die Beziehungen  $M = i M_1$  und  $i = 1 + (k - 1) \alpha$ . Für  $\alpha = 0$  muss demnach  $i = 1$  und  $M_1 = M$  werden. Dies ist der Fall bei normalen Lösungen. Für  $\alpha = 1$ , also vollständige Dissociation, muss bei binären Electrolyten  $i = 2$ , bei ternären  $i = 3$  sein. Dem entsprechen die zu beobachtenden Werthe  $M_1 = M/2$  und  $M_1 = M/3$ . Der grössten Dissociation entsprechen also die kleinsten Werthe von  $M_1$  und umgekehrt.

Der Verlauf der Curven für die äthylalkoholischen Lösungen (Taf. I) lehrt hiernach, dass für zunehmende Verdünnungen die Dissociation wächst, während sie für zunehmende Concentration abnimmt. Bei einigen Electrolyten wird schon innerhalb der untersuchten Procentgehalte das normale Moleculargewicht, d. h. die Dissociation Null erreicht, und zwar geschieht dies bei

	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaN}_2\text{O}_6$
für	1,0 Proc.	2,4 Proc.	2,8 Proc.

Von besonderem Interesse ist es, den Grenzwert der Dissociation für unendliche Verdünnung kennen zu lernen. Raoult hat nämlich gleichfalls aus seinen Untersuchungen über die moleculare Dampfdruckverminderung alkoholischer Lösungen<sup>1)</sup> diesen Werth durch Extrapoliren abgeleitet. Er findet für

$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{LiCl}$	$\text{CaN}_2\text{O}_6$	$\text{CaCl}_2$
$i$ 1,03	1,03	0,97	1,04

Vergleichen wir damit die aus der Siedepunkterhöhung gefundenen Werthe, so erhalten wir für die geringste untersuchte Concentration von 0,25 Proc. bei

$\text{LiCl}$	$\text{KJ}$	$\text{NaJ}$	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{AgNO}_3$	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaN}_2\text{O}_6$
$i$ 1,60	1,63	1,72	1,44	1,36	1,80	1,48	1,48

Diese Zahlen sind sämmtlich erheblich grösser als die von Raoult gefundenen; ferner aber zeigt die Gestalt der Curven deutlich, dass mit zunehmender Verdünnung eine weitere und zwar ziemlich schnelle Zunahme der Dissociation stattfinden wird. Eine Fortsetzung der Curve führt bei den relativ am stärksten dissociirten Salzen  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{NaJ}$ ,

1) Raoult, Ann. de chim. et de phys. 20. p. 346. 1890.

LiCl für  $g=0$  zu der Ordinate  $M/2$ , was nach dem Früheren einem Werthe  $\alpha=1$  entspricht. Es kann daher im Gegensatz zu Raoult's Ergebnissen ein vollständiger Zerfall der Molecüle bei unendlicher Verdünnung als durchaus wahrscheinlich angenommen werden.

Einen hiervon etwas abweichenden Verlauf zeigen nun die methylalkoholischen Lösungen (Taf. II). Auch hier findet zwar mit wachsender Verdünnung eine sehr schnelle Abnahme des berechneten Moleculargewichtes statt, sodass man auch hier für unendliche Verdünnung eine vollständige Dissociation als sicher betrachten kann. Bei keinem der untersuchten Salze aber wächst das Moleculargewicht bis zu seinem wirklichen Werthe  $M$ , sondern nach Erreichung eines Maximums beginnt der Werth von  $M_1$  wieder abzunehmen. Bei  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (und anscheinend auch  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) folgt auf diese Abnahme ein abermaliges Wachsen, während bei einem Theile der übrigen (NaJ und LiCl) die Werthe von  $M$  bis unter den theoretisch noch zulässigen Werth  $M/2$  herabsinken.

Stellen wir die Werthe für das Maximum von  $M$  auf, das wir mit  $M'$  bezeichnen wollen, und bilden den Quotienten  $M:M'=i$ , so finden wir bei

	LiCl	KJ	NaJ	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{CaN}_2\text{O}_6$
$M'$	28,2	115	95	77,5	66,5	142,2
$i$	1,50	1,44	1,57	1,23	1,23	1,15
$\alpha$	0,50	0,44	0,57	0,23	0,23	0,076

Eine gesetzmässige Beziehung ist hieraus nicht zu erkennen, nur dass ähnlich zusammengesetzte Salze auch naheliegende Werthe von  $\alpha$  zeigen, während der Werth für  $\text{CaN}_2\text{O}_6$  auffallend niedrig ist.

Fasst man den Procentgehalt  $g$ , bei welchem das Maximum eintritt, näher ins Auge, so zeigt sich, dass dieser um so grösser ist, je grösser das Moleculargewicht der betreffenden Substanz. Bezeichnet man den Procentgehalt für das Maximum mit  $g_m$  und bildet das Verhältniss  $g_m:M$ , so ergibt sich folgende Tabelle:

	LiCl	KJ	NaJ	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{CaN}_2\text{O}_6$
$g_m$	1,5	6,5	5,5	3,5	3,0	12,0
$g_m/M$	0,035	0,039	0,037	0,036	0,037	0,073

Nun war aber  $g:M=n$ , d. h. gleich der Anzahl der Grammmolecüle in 100 g des Lösungsmittels. Wir erkennen also

dass die Molecülzahl der Concentration, bei welcher das Maximum eintritt, für alle Salze annähernd constant, bei Calciumnitrat etwa doppelt so gross ist. Um die Molecülzahl, wie üblich, für 1 l Lösung berechnen zu können, habe ich für eine Anzahl Lösungen das specifische Gewicht bei 18° bestimmt, durch Interpolation dasselbe für  $g_m$  gefunden<sup>1)</sup> und daraus die Molecülzahl nach der Formel

$$n = \frac{10 g s}{M}$$

berechnet. Es ergab sich so für die einzelnen Salze

	LiCl	KJ	NaJ	KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	CaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
$s$	0,807	0,840	0,833	0,814	0,812	0,872
$n$	0,286	0,330	0,306	0,291	0,297	0,638

Als mittleren Werth für die Molecülzahl des Maximums, berechnet für 1 l Lösung von 18°, erhält man demnach

$$n = 0,302,$$

während diese Zahl für das Salz des zweiwerthigen Calciums annähernd das Doppelte beträgt.

#### Vergleichung mit der electrischen Leitfähigkeit.

Nach der Theorie von Arrhenius ist die moleculare electrische Leitfähigkeit einer Lösung proportional der Anzahl der in ihre Ionen zerfallenen oder dissociirten Molecüle. Wenn nun für unendlich grosse Verdünnung alle vorhandenen  $n$  Molecüle zerfallen sind, bei einer gewissen Concentration  $m$  aber nur  $x$  von ihnen, so ist, wenn  $\mu_\infty$  und  $\mu_m$  die Leitfähigkeit der betreffenden Lösungen bezeichnen, das Maass der Dissociation

$$\frac{\mu_m}{\mu_\infty} = \frac{x}{n} = \alpha.$$

Aus den Zahlen Völlmer's<sup>2)</sup> für die Leitfähigkeit in Aethylalkohol habe ich hiernach  $\alpha$  berechnet, in  $i=1+(k-1)\alpha$  eingesetzt und aus  $M=iM_1$  dann  $M_1$  gefunden. Diese Werthe sind dann ebenfalls in Taf. I aufgetragen worden und ergaben die punktirten Curven, welche eine unmittelbare Vergleichung mit den Werthen aus der Siedepunktserhöhung erlauben.

1) Es genügen dazu zwei Bestimmungen von  $s$ , da die Abhängigkeit zwischen  $s$  und  $g$  fast genau durch eine Gerade dargestellt wird.

2) Völlmer, Inaug.-Diss. p. 22 u. f. Halle 1892.

Es zeigt sich hierbei, dass die Uebereinstimmung beider nur eine unvollkommene ist. In den meisten Fällen gibt die aus der Siedepunkterhöhung erhaltene Curve grössere Werthe für  $M$ , also kleinere Dissociation an als die Leitfähigkeit. Nur bei  $\text{AgNO}_3$  ist das Verhältniss umgekehrt. Am geringsten sind die Abweichungen beider Curvenreihen für die stark verdünnten Lösungen; hier findet ein Zusammenfallen oder wenigstens eine Annäherung statt. Mit steigender Concentration dagegen nimmt der Unterschied zu, und bei einigen Substanzen zeigt die Siedepunkterhöhung bereits ein Verschwinden der Dissociation an, wo die Leitfähigkeit noch einen beträchtlichen Werth besitzt.

Stellt man die nach Völlmer's Beobachtungen berechneten Werthe  $i_\lambda$  mit den aus der Siedepunkterhöhung folgenden  $i_s$  zusammen, so entsteht folgende Tabelle:

	LiCl	KJ	NaJ	NaJ	$\text{AgNO}_3$	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$
%	0,90	0,78	0,68	2,14	0,53	1,07	0,97
$i_s$	1,35	1,29	1,51	1,27	1,65	1,18	1,01
$i_\lambda$	1,32	1,49	1,56	1,45	1,38	1,27	1,24

Bei der Vergleichung ist allerdings zu beachten, dass die Beobachtungen Völlmer's bei einer Temperatur von  $18^\circ$  stattfanden, während die meinigen für ca.  $78^\circ$  gelten. Ob dieser Umstand eine grössere Uebereinstimmung der beiden Werthe von  $i$  herbeiführen würde, lässt sich so lange nicht entscheiden, als nicht Beobachtungen über Leitfähigkeit bei höherer Temperatur vorliegen.

Von den Lösungen in Methylalkohol hat Völlmer, da es ihm hauptsächlich auf die moleculare Endleitfähigkeit ankam, nur solche mit geringem Procentgehalt untersucht, sodass eine Vergleichung der beiden  $i$  nur für je einen Werth möglich ist. Bezeichnet wieder  $i_s$  den Werth aus der Siedepunkterhöhung,  $i_\lambda$  den aus der Leitfähigkeit, so ergibt sich für

	LiCl	KJ	NaJ	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$
%	0,45	0,36	0,44	0,48	0,40
$i_s$	1,63	1,61	1,87	1,48	1,49
$i_\lambda$	1,57	1,79	1,74	1,63	1,63

Wie man sieht, ist auch hier die Uebereinstimmung eine nur theilweise und nirgends ganz genaue. Es wäre jedoch übereilt, auf Grund des geringen Beobachtungsmaterials schon allgemeine Schlussfolgerungen zu ziehen. Dies wird erst dann

möglich sein, wenn eine grössere Anzahl von Electrolyten, zumal bei stärkeren Procentgehalten, untersucht worden ist.

Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, dass auch die Uebereinstimmung für die wässerigen Lösungen, welche Arrhenius im 1. Bande der Zeitschr. für phys. Chemie festgestellt hat, noch einiges zu wünschen übrig lässt. Die dort gegebenen Werthe von  $i$  sind berechnet aus der Gefrierpunkts-erniedrigung einerseits und gelten für Lösungen von 1 g Substanz in 1 l Lösungsmittel. Andererseits sind für die electricische Leitfähigkeit die Beobachtungen von F. Kohlrausch und Ostwald benutzt. Aehnlich wie bei den Lösungen in Aethylalkohol ist die Uebereinstimmung eine befriedigende auch nur bei den stark dissociirten Lösungen. Betrachtet man dagegen die zehn letzten der angeführten Salze, wo der Dissociationsfactor  $\alpha$  unter 0,4 bleibt, so zeigt sich, dass die aus der Leitfähigkeit berechneten  $i$  zum Theil bis über 50 Proc. grösser sind als die anderen.

Dasselbe Resultat findet für wässrige Lösungen auch Arthur A. Noyes<sup>1)</sup> auf einem anderen Wege. Er bestimmt die Dissociation von Salzen durch Löslichkeitsversuche und findet bei Vergleich mit der electricischen Leitfähigkeit, dass beide Methoden bloss bei der grössten Verdünnung zu demselben Resultat führen. Mit zunehmender Concentration vergrössern sich die Unterschiede zwischen beiden Werthen für  $\alpha$ , und zwar sind die grösseren die aus der Leitfähigkeit berechnet.

Als Erklärung für diese Abweichungen könnte man nach dem Vorgange von Hittorf und Arrhenius die Bildung von mehrfachen Molecülen annehmen. Für die electrolytische Leitung sind nur die dissociirten (activen) Molecüle maassgebend, während für den osmotischen Druck, Siedepunkterhöhung etc., alle vorhandenen in Betracht kommen. Eine Verminderung dieses Druckes kann also, ohne dass die Dissociation abnimmt, dadurch entstehen, dass die Zahl der inactiven Molecüle sich verringert, d. h. dass zwei oder mehrere zu Molecularcomplexen sich vereinigen.

---

1) A. Noyes, Ueber die Bestimmung der Dissociation von Salzen mittels Löslichkeitsversuchen (Zeitschr. f. phys. Chem. 9. 1892).

Für wahrscheinlicher noch halte ich die Erklärung von Noyes. Nach ihm soll z. B. Wasser in reinem Zustande nur eine ganz geringe Zahl von Ionen enthalten, während es bedeutend dissociirt wird, sobald andere Körper, besonders Electrolyte, darin aufgelöst sind. Eine solche Annahme würde auch das eigenthümliche Verhalten der methylalkoholischen Lösungen erklären, bei denen  $i$  zunächst abnimmt, um dann wieder beständig zu wachsen und sogar theilweise (bei NaJ und LiCl) einen nach der bisherigen Theorie undenkbaren Werth anzunehmen. Wenn nämlich von einer gewissen Molecülzahl an eine Einwirkung des gelösten Salzes auf das Lösungsmittel stattfindet und dieses gleichfalls zum Theil in seine Ionen zerlegt wird, so ist klar, dass infolge der wachsenden Zahl von Ionen auch eine Zunahme des osmotischen Druckes eintreten muss. Eine Dissociation aber für Flüssigkeiten anzunehmen, ist man, nachdem dieselbe Annahme für Gase und feste Körper gemacht ist, vollkommen berechtigt.

#### Verdünnungsgesetz.

Nach van't Hoff sind alle für Gase aufgestellten Gesetze auch für Lösungen gültig, wenn man bei diesen für den Gasdruck den osmotischen Druck sich eingesetzt denkt. Ostwald hat aus dieser Analogie ein Verdünnungsgesetz abgeleitet, welches für binäre Electrolyte die Form annimmt:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K.$$

Darin bedeutet  $K$  eine Constante,  $\alpha$  den Dissociationsfactor und  $v$  das Volumen, worin ein Grammmolecül Substanz enthalten ist. Während Ostwald dieses Gesetz für die molecularen Leitfähigkeiten der Electrolyte in Wasser bestätigt fand, zeigte sich bei Benutzung der Völlmer'schen Zahlen für die Leitfähigkeit in Alkohol, dass obiges Gesetz hier nicht mehr gültig ist.<sup>3)</sup>

Es sollen daher die aus der Siedepunktserhöhung folgenden Werthe für die Dissociation gleichfalls zur Prüfung herangezogen werden. Zur Umrechnung auf Volumenprocente sind

1) Ostwald, Lehrb. der allg. Chem. 2. p. 707. Vgl. auch Völlmer l. c. p. 350.

theilweise die specifischen Gewichte von Völlmer's Anfangslösungen benutzt worden. Es ergab sich für Aethylalkohol als Lösungsmittel bei

Jodnatrium.		
$v$	$\alpha$	100 $K$
9,1	0,289	1,3
12,2	0,353	1,6
18,4	0,438	1,8
37,0	0,574	2,1

Kaliumacetat.		
$v$	$\alpha$	100 $K$
6,0	0,077	0,1
8,0	0,126	0,2
12,2	0,195	0,4
24,4	0,324	0,6

Für die methylalkoholischen Lösungen braucht man die Probe nur bis zum Procentgehalt des Maximums von  $M$  anzustellen. Von dieser Stelle an nimmt  $\alpha$  beständig zu,  $1-\alpha$  und  $v$  aber ab, sodass der Ausdruck für  $K$  stark wachsen muss. Es folgen wieder die Werthe für dieselben zwei Salze:

Jodnatrium.		
$v$	$\alpha$	100 $K$
4,5	0,590	18,7
6,1	0,625	17,0
9,2	0,689	16,5
18,6	0,780	14,8

Kaliumacetat.		
$v$	$\alpha$	100 $K$
4,0	0,261	2,2
6,1	0,290	2,0
12,2	0,376	1,8
24,5	0,463	1,6

Eigenthümlich ist die Erscheinung, dass mit zunehmender Verdünnung die Werthe von  $K$  bei Aethylalkohol wachsen, während sie bei Methylalkohol abnehmen. Jedenfalls aber wird das Verdünnungsgesetz durch die Siedepunktserhöhung in keiner Weise bestätigt.

#### Schluss.

Im Begriffe, meine Arbeit abzuschliessen, kam mir die Abhandlung von A. Kerler<sup>1)</sup> zu Gesicht, welche sich zum

1) A. Kerler, Moleculargewichtsbestimmungen von Salzen in Methyl- und Aethylalkohol nach der Siedemethode neben Bestimmungen der molecularen electrischen Leitfähigkeit etc. Inaug.-Diss. Erlangen 1894.

Theil mit demselben Gegenstande beschäftigt und auf die ich noch mit einigen Worten eingehen möchte. Untersucht hat derselbe ausser anderen auch die von mir verwendeten Salze Chlorlithium, Jodkalium, Kaliumacetat und Chlorcalcium. Unsere Versuche ergänzen sich, wenigstens für Aethylalkohol, insofern in willkommener Weise, als Kerler's Concentrationen etwa dort beginnen, wo ich mit den meinigen aufgehört habe. Er findet für alle vier Salze in Aethylalkohol mit steigender Concentration *abfallende* Werthe des berechneten Moleculargewichts, wie es mir meine späteren ausgedehnten Versuche mit Methylalkohol schon wahrscheinlich machten. Bei Kaliumacetat tritt, ähnlich wie ich es in Methylalkohol beobachtete, nach der Abnahme wieder ein Wachsen der Moleculargewichtszahlen ein. Soweit sich von einer Uebereinstimmung unserer Versuche reden lässt, ist dieselbe eine befriedigende, da die von Kerler gefundenen Werthe zumeist in der Fortsetzung meiner Curven liegen.

Weniger gut ist die Uebereinstimmung für Methylalkohol als Lösungsmittel, zumal bei Kaliumjodid. Wir finden zwar beide für zunehmende Concentration abnehmende Werthe von  $M$  und ziemlich parallel verlaufende Curven. Nach der Seite der Verdünnung hin aber entfernen sich beide Curven voneinander, und zwar findet Kerler hier durchgängig höhere Moleculargewichte als ich. Da seine Concentrationen etwa an der Stelle beginnen, wo das Maximum von  $M$  auftritt, so hat er einen mit wachsender Verdünnung abnehmenden Werth des Moleculargewichts überhaupt nicht beobachtet. Auch auf Leitungsfähigkeit hat Kerler hohe Verdünnungen nicht untersucht, sodass der Dissociationsgrad aus seinen Beobachtungen sich nicht berechnen lässt.

Die Hauptergebnisse der voranstehenden Versuche sind, noch einmal kurz zusammengefasst, etwa folgende:

1. Die aus der Formel für die Siedepunkterhöhung berechneten Moleculargewichte liegen bei den untersuchten äthyl- und methylalkoholischen Lösungen fast immer unterhalb der wirklichen Moleculargewichte. Sie setzen bei starker Verdünnung mit ziemlich niedrigen Werthen ein und nehmen mit wachsender Concentration zunächst zu; für weitergehende



Concentrationen findet bei Methylalkohol (nach Kerler auch bei Aethylalkohol) wieder eine Abnahme dieser Werthe statt

2. Bestimmt man für die methylalkoholischen Lösungen die Molecülzahl (für 1 l Lösung und 18°), bei welcher das berechnete Moleculargewicht sein Maximum erreicht, so ergibt sich als mittlerer Werth dafür  $m = 0,302$ , für Calciumnitrat ungefähr das Doppelte.

3. Die Siedepunktserhöhung und die moleculare electriche Leitfähigkeit äthylalkoholischer Lösungen ergeben nur bei den stärksten Verdünnungen annähernd übereinstimmende Werthe. Bei stärkeren Concentrationen liefert die Siedepunktserhöhung meist geringere Dissociation als die Leitfähigkeit. Für Methylalkohol zeigen die wenigen vergleichbaren Zahlen geringe Unterschiede theils nach der einen, theils nach der anderen Seite hin.

4. Das Verdünnungsgesetz von Ostwald zeigt sich weder für die äthyl-, noch für die methylalkoholischen Lösungen gültig.

Halle, Phys. Institut, October 1895.

## 9. Theoretische Untersuchungen über elastische Körper; von Paul Glan.

### VI. Theorie des Lichtes als Wellenbewegung der gewöhnlichen Körper.

Da die hier untersuchte Wellenbewegung in ebenen Wellen senkrecht zum Vector  $\omega_1$  die einzige Ursache der Temperaturänderung in dem unendlich ausgedehnten elastischen Körper sein mag, in dem diese Wellen fortschreiten, und mithin die Aenderung der Temperatur durch Gestaltsänderung in diesem Falle an Grösse für alle Punkte einer solchen, zum Vector  $\omega_1$  normalen Ebene die gleiche sein muss, da der betrachtete elastische Körper vor Beginn der untersuchten Wellenbewegung gleichmässig warm angenommen ist, so kann die Temperatur während der Wellenbewegung nur von  $S(\omega/\omega_1)$  und der Zeit  $t$  abhängen und als scalar Function dieser unabhängigen Variablen durch die Gleichung

$$t = f\left(\frac{\omega}{\omega_1}, t\right)$$

ausgedrückt werden. Dann werden aber  $d^2 t_{\omega_1}$  und  $d^2 t_{\omega_2}$  gleich Null, und da im vorliegenden Falle  $m_2, m_3, n_1, n_2$  gleichfalls Null sind, wird die Gleichung zur *Bestimmung der Temperatur* die folgende:

$$D_t t = \frac{\mathfrak{T}}{s c_g a} D_t S\{\alpha_1 U d q_{\omega_1} D_t m_1 + \alpha_3 U d q_{\omega_1} D_t n_3\} + \frac{k_1}{s c_g} d^2 t_{\omega_1}.$$

Schreiben wir für den Scalar  $S(\omega/\omega_1)$  abkürzend  $\mathfrak{x}$ , so wird

$$d\left(S \frac{\omega}{\omega_1}\right)_{\omega_1} = d\mathfrak{x} = 1$$

und deshalb

$$d t_{\omega_1} = d_{\mathfrak{x}} f(\mathfrak{x}, t)_1 = D_{\mathfrak{x}} t = D_{\mathfrak{x}} \mathfrak{T}$$

und weiter

$$d^2 t_{\omega_1} = D_{\mathfrak{x}}^2 \mathfrak{T} \quad \text{und} \quad D_t t = D_t \mathfrak{T},$$

und die Gleichung für die Bestimmung der Temperatur nimmt die Form an:

$$D_t \mathfrak{T} = \frac{\mathfrak{T}}{s c_g a} D_t S\{\alpha_1 U d q_{\omega_1} D_t m_1 + \alpha_3 U d q_{\omega_1} D_t n_3\} + \frac{k_1}{s c_g} D_{\mathfrak{x}}^2 \mathfrak{T}.$$

Nun ist in diesem Falle:

$$\begin{aligned}
 S\alpha_1 U d\varphi_{\omega_1} = & \sum_0^t \left[ (dm_1 - a_{d\varphi_{\omega_1}} dt) \frac{e}{r} (1 - w^2) + (a_{d\varphi_{\omega_1}} \right. \\
 & \left. + a_{d\varphi_{\omega_2}}) dt \frac{e}{r} (w - w^2) \right] - \sum_0^t (dn_3 - d_1 n_3) \\
 & v S U d\varphi_{\omega_2} U d\varphi_{\omega_1} - \sum_0^t (e'_{(2)} D_t^2 m_1 + e'_{(3)} D_t^2 m_1 \\
 & + \dots) dt - \sum_0^t (v_{(2)} D_t^2 n_3 + v_{(3)} D_t^2 n_3 + \dots) \\
 & dt S U d\varphi_{\omega_2} U d\varphi_{\omega_1} + \sum_0^t \left[ e'_{(2)} D_t \left( a_{d\varphi_{\omega_1}} \frac{dt}{dt} \right) \right. \\
 & \left. + e''_{(2)} D_t \left( a_{d\varphi_{\omega_2}} \frac{dt}{dt} \right) + e'_{(3)} D_t \left( a_{d\varphi_{\omega_2}} \frac{dt}{dt} \right) \right] dt \\
 & + \sum_0^t \left[ e'_{(3)} D_t^2 \left( a_{d\varphi_{\omega_1}} \frac{dt}{dt} \right) + e'_{(3)} D_t^2 \left( a_{d\varphi_{\omega_2}} \frac{dt}{dt} \right) \right. \\
 & \left. + e'_{(3)} D_t^2 \left( a_{d\varphi_{\omega_3}} \frac{dt}{dt} \right) \right] dt + \dots + \sum_0^t \left[ v_{(2)} D_t \left( \frac{d_1 n_3}{dt} \right) \right. \\
 & \left. + v_{(3)} D_t \left( \frac{d_1 n_3}{dt} \right) + \dots \right] dt S U d\varphi_{\omega_2} U d\varphi_{\omega_1}
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 S\alpha_3 U d\varphi_{\omega_1} = & - \sum_0^t \left[ - (dm_1 - (a_{d\varphi_{\omega_1}} + a_{d\varphi_{\omega_2}}) dt) \frac{e}{r} (w - w^2) \right. \\
 & \left. - a_{d\varphi_{\omega_2}} dt \frac{e}{r} (1 - w^2) \right] S U d\varphi_{\omega_2} U d\varphi_{\omega_1} + \sum_0^t (dn_3 - d_1 n_3) v \\
 & + \sum_0^t [e'_{(2)} D_t^2 m_1 + e'_{(3)} D_t^2 m_1 + \dots] dt S U d\varphi_{\omega_2} U d\varphi_{\omega_1} \\
 & + \sum_0^t [v_{(2)} D_t^2 n_3 + v_{(3)} D_t^2 n_3 + \dots] dt \\
 & - \sum_0^t \left[ e'_{(2)} D_t \left( a_{d\varphi_{\omega_1}} \frac{dt}{dt} \right) + e'_{(2)} D_t \left( a_{d\varphi_{\omega_2}} \frac{dt}{dt} \right) \right. \\
 & \left. + e'_{(2)} D_t \left( a_{d\varphi_{\omega_3}} \frac{dt}{dt} \right) \right] dt S U d\varphi_{\omega_2} U d\varphi_{\omega_1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_0^t \left[ e_{(3)}'' D_t^2 \left( a_{d \varphi_{\omega_1}} \frac{dt}{dt} \right) + e_{(3)}'' D_t^2 \left( a_{d \varphi_{\omega_2}} \frac{dt}{dt} \right) \right. \\
& \left. + e_{(3)}' D_t^2 \left( a_{d \varphi_{\omega_3}} \frac{dt}{dt} \right) \right] dt S U d \varphi_{\omega_1} U d \varphi_{\omega_1} + \dots \\
& - \sum_0^t \left[ v_{(2)} D_t \left( \frac{d_1 n_3}{dt} \right) + v_{(3)} D_t^2 \left( \frac{d_1 n_3}{dt} \right) + \dots \right] dt.
\end{aligned}$$

Nun ist hier

$$\begin{aligned}
U d \varphi_{\omega_1} &= d \varphi_{\omega_1} : T d \varphi_{\omega_1} = [\omega_1 (1-s') + s'' \omega_3] (1-2s' + s'^2 + s''^2)^{-1/2} \\
&= [\omega_1 (1-s') + s'' \omega_3] \left( 1 + s' + s'^2 - \frac{s''^2}{2} \right),
\end{aligned}$$

$$U d \varphi_{\omega_2} = \omega_2,$$

$$U d \varphi_{\omega_3} = \omega_3,$$

und danach

$$S U d \varphi_{\omega_2} U d \varphi_{\omega_1} = -s'' + 2s's'',$$

wenn die Entwicklung bis zu den in Bezug auf die kleine Grösse  $g$  quadratischen Gliedern geführt wird. So weit soll auch nur die Berechnung von  $S a_1 U d \varphi_{\omega_1}$  und von  $S a_3 U d \varphi_{\omega_1}$  ausgeführt werden, und es sollen von den in Bezug auf die kleine Grösse  $g$  quadratischen Gliedern nur diejenigen beibehalten werden, welche nicht noch eine andere kleine Grösse von  $a, a', a''$  als Factor enthalten. Nun ist aus der Gleichung zur Bestimmung der Temperatur ersichtlich, dass  $D_t t$  jedenfalls klein erster Ordnung in Bezug auf die kleine Grösse  $g$  ist, wenn das den Einfluss der Wärmeleitung ausdrückende Glied vernachlässigt werden könnte. Wir wollen zunächst annehmen, dass dies auch der Fall ist, wenn dies Glied berücksichtigt wird. Dann brauchen erstens die Glieder mit

$$\frac{d_1 n_3}{dt} S U d \varphi_{\omega_2} U d \varphi_{\omega_1}, \quad D_t \left( \frac{d_1 n_3}{dt} \right) S U d \varphi_{\omega_2} U d \varphi_{\omega_1}, \dots$$

nicht aufgenommen zu werden, da sie jedenfalls in Bezug auf  $g$  dritter Ordnung sind; ferner kann in diesem Falle statt

$$a_{d \varphi_{\omega_1}} D_t t, \quad a_{d \varphi_{\omega_2}} D_t t \quad \text{und} \quad a_{d \varphi_{\omega_3}} D_t t$$

genommen werden  $a D_t t$ , und weiter können die Glieder mit

$$a_{d \varphi_{\omega_1}} D_t t S U d \varphi_{\omega_2} U d \varphi_{\omega_1}, \quad a_{d \varphi_{\omega_2}} D_t t S U d \varphi_{\omega_2} U d \varphi_{\omega_1}, \dots,$$

$$D_t (a_{d \varphi_{\omega_1}} D_t t) S U d \varphi_{\omega_2} U d \varphi_{\omega_1}, \dots, d_1 n_3, \quad D_t \left( \frac{d_1 n_3}{dt} \right),$$

fortgelassen werden, weil sie in Bezug auf die kleine Grösse  $g$  quadratisch sind und noch eine andere kleine Grösse  $a, a', a''$  als Factor enthalten, und es ergibt sich demnach dann:

$$\begin{aligned}
 S a_1 U d \varphi_{\omega} &= \sum_0^t \left[ d m_1 \frac{e}{r} (1 - w^2) - a d t \frac{e}{r} (1 - w^2)^2 \right] \\
 &+ s'' \sum_0^t d n_3 v - \sum_0^t [e'_{(2)} D_t^2 m_1 + e'_{(3)} D_t^2 m_1 + \dots] d t \\
 &+ s'' \sum_0^t [v_{(2)} D_t^2 n_3 + v_{(3)} D_t^2 n_3 + \dots] d t \\
 &+ \sum_0^t [e'_{(2)} D_t^2 t + 2 e''_{(2)} D_t^2 t] a d t + \sum_0^t [e'_{(3)} D_t^2 t \\
 &\quad + 2 e''_{(3)} D_t^2 t] a d t + \dots, \\
 S a_3 U d \varphi_{\omega} &= -s'' \sum_0^t \left[ d m_1 \frac{e}{r} (w - w^2) \right] + \sum_0^t [d n_3 v] \\
 &- s'' \sum_0^t [e''_{(2)} D_t^2 m_1 + e''_{(3)} D_t^2 m_1 + \dots] d t \\
 &+ \sum_0^t [v_{(2)} D_t^2 n_3 + v_{(3)} D_t^2 n_3 + \dots] d t.
 \end{aligned}$$

Für mässige Aenderungen der Temperatur, welche wir hier betrachten wollen, kann man die Aenderungen des Dehnungsindex und des Verdrehungsindex mit der Temperatur der Aenderung der letzteren proportional setzen und demnach die Abhängigkeit dieser Indices von  $t$  in der Form darstellen:

$$e = e_0 (1 + b_e t),$$

$$v = v_0 (1 + b_v t);$$

in diesen Gleichungen bedeuten  $e_0$  und  $v_0$  die Werthe von  $e$  beziehlich  $v$  bei  $0^\circ$ . Erfahrungsmässig sind die Temperaturcoefficienten  $b_e$  und  $b_v$  als kleine Grössen zu betrachten. In derselben Form wollen wir zunächst auch die Abhängigkeit der anderen elastischen Constanten von  $t$  annehmen und also setzen:

$$e_{(2)} = e'_{(2)} (1 + b_{e'(2)} t),$$

$$v_{(2)} = v_{(2)} (1 + b_{v(2)} t),$$

und in entsprechender Weise  $e'_{(3)}, \dots, v_{(3)} \dots$  ausdrücken und die Temperaturcoefficienten auch dieser elastischen Constanten als klein ansehen.

Wenn wir statt  $w$  und  $r$  die früher für diese Grössen gegebenen Ausdrücke nehmen und die Entwicklung nur bis zu den Gliedern erstrecken, welche in Bezug auf die kleinen Werthe der Temperaturcoefficienten von der ersten Ordnung sind, wird

$$\frac{e}{r}(1-w^2) = \frac{v_0(4v_0 - e_0)}{(3v_0 - e_0)} \left[ 1 + \left( \frac{4b_e v_0 - b_e e_0}{4v_0 - e_0} + \frac{(b_e - b_e)e_0}{3v_0 - e_0} \right) t \right],$$

$$\frac{e}{r}(1-w)^2 = \frac{e_0}{3 - \frac{e_0}{v_0}} \left[ 1 + \frac{(3b_e v_0 - b_e e_0)}{3v_0 - e_0} t \right]$$

und

$$\frac{e}{r}(w-w^2) = \frac{v_0(2v_0 - e_0)}{3v_0 - e_0} \left[ 1 + \frac{(2b_e v_0 - b_e e_0)t}{2v_0 - e_0} + \frac{(b_e - b_e)e_e t}{3v_0 - e_0} \right].$$

Danach wird

$$\begin{aligned} S \alpha_1 U d q_{w_1} \cdot D_t m_1 &= m_1 D_t m_1 v_0 \frac{(4v_0 - e_0)}{3v_0 - e_0} \\ &+ b_1 D_t m_1 v_0 \frac{(4v_0 - e_0)}{3v_0 - e_0} \int_0^t D_t m_1 dt - \frac{a e_0}{3 - \frac{e_0}{v_0}} t D_t m_1 \\ &- \frac{a b_2 e_0}{3 - \frac{e_0}{v_0}} \frac{t^2}{2} D_t m_1 + s'' D_t m_1 \int_0^t (v_0 D_t n_3 + v_{0(2)} D_t^2 n_3 \\ &+ v_{0(3)} D_t^3 n_3 + \dots) dt - (e'_{0(2)} D_t m_1 + e'_{0(3)} D_t^2 m_1 + \dots) D_t m_1 \\ &+ a D_t m_1 (e'_{0(2)} + 2e''_{0(2)}) D_t t + a D_t m_1 (e'_{0(3)} + 2e''_{0(3)}) D_t^2 t + \dots \\ S \alpha_3 U d q_{w_1} \cdot D_t n_3 &= - \frac{v_0(2v_0 - e_0)}{3v_0 - e_0} D_t n_3 s'' \int_0^t D_t m_1 dt \\ &- v_0 \frac{(2v_0 - e_0)}{3v_0 - e_0} b_3 D_t n_3 s'' \int_0^t D_t m_1 dt + D_t n_3 (v_0 n_3 \\ &+ v_{0(2)} D_t n_3 + v_{0(3)} D_t^2 n_3 + \dots) + D_t n_3 \int_0^t (v_0 b_v t D_t n_3 \\ &+ v_{0(2)} b_v(2) t D_t^2 n_3 + v_{0(3)} b_v(3) t D_t^3 n_3 + \dots) dt \\ &- D_t n_3 s'' (e''_{0(2)} D_t m_1 + e'_{0(3)} D_t^2 m_1 + \dots). \end{aligned}$$

In diesen Gleichungen sind  $b_1, b_2, b_3$  ersichtlich abkürzende Bezeichnungen der kleinen Temperaturcoefficienten der Grössen

$$\frac{e}{r}(1-w^2), \quad e \frac{e}{r} \cdot (1-w)^2 \quad \text{und} \quad \frac{e}{r}(w-w^2).$$

Diese letzten beiden Gleichungen können wir dadurch weiter vereinfachen, dass wir, wie vorher, von den in Bezug auf  $g$  quadratischen Gliedern nur diejenigen beibehalten, welche nicht ausser  $g^2$  noch eine andere kleine Grösse als Factor enthalten, und wegen der Kleinheit des linearen thermischen Ausdehnungsindex  $\alpha$  können wir auch diejenigen Glieder unberücksichtigt lassen, welche ausser dem Producte  $\alpha g$  noch eine andere kleine Grösse zum Factor haben. Dann erhalten wir:

$$S\alpha_1 U d\varphi_{\omega_1} \cdot D_t m_1 = D_t \frac{m_1^2}{2} v_0 \frac{(4v_0 - e_0)}{3v_0 - e_0} - \frac{\alpha e_0 t}{3 - \frac{e_0}{v_0}} D_t m_1$$

$$- (e'_{0(2)} D_t m_1 + e'_{0(3)} D_t^2 m_1 + \dots) D_t m_1,$$

$$S\alpha_3 U d\varphi_{\omega_3} \cdot D_t n_3 = (v_0 n_3 + v_{0(2)} D_t n_3 + v_{0(3)} D_t^2 n_3 + \dots) D_t n_3,$$

und demnach

$$D_t S\alpha_1 U d\varphi_{\omega_1} \cdot D_t m_1 = - \frac{\alpha e_0}{3 - \frac{e_0}{v_0}} D_t m_1,$$

$$D_t S\alpha_1 U d\varphi_{\omega_1} \cdot D_t n_3 = 0,$$

und die Gleichung zur Bestimmung der absoluten Temperatur  $\mathfrak{T}$  wird:

$$D_t \mathfrak{T} = - \frac{\mathfrak{T}}{s c_g \alpha} \frac{\alpha e_0}{\left(3 - \frac{e_0}{v_0}\right)} D_t m_1 + \frac{k_1}{s c_g} D_t^2 \mathfrak{T}.$$

Nun ist, nach früherem, in diesem Falle:

$$k_1 = k + k' \left( \frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1 \right) + k'' \left( \frac{c_3^{-1/2}}{x} - 1 \right).$$

Die Factoren  $k'$  und  $k''$  lassen sich ihrer Grössenordnung nach aus Versuchen von de Sénarmont bestimmen, der die Veränderung der Wärmeleitungsfähigkeit in homogenen Platten von Porzellan, Tafelglas und Flintglas durch Compression derselben nach einer Richtung maass. Er presste quadratische Platten dadurch stark, dass er sie zwischen die innen durch parallele Ebenen begrenzten Backen eines Schraubstocks klemmte. Sie erleiden hierbei eine Compression in der Richtung senkrecht zu den Rändern, welche den Backen anliegen,

und werden nach der Richtung ihrer Dicke, die im Mittel 7 mm betrug, und parallel den inneren Backenrändern gleichmässig ausgedehnt. Diese drei zu einander senkrechten Richtungen bilden dann ersichtlich diejenigen der Haupttaxen des Ellipsoids der Gestaltsänderung ihrer Theilchen nach der erwähnten Zusammendrückung der Platten und wenn wir  $c_3^{-1/2}/z - 1$  auf die Richtung der Compression beziehen, wird dann:

$$\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1 = \frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1 = w m_3, \quad \frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1 = m_3.$$

Es bedurfte starker Zusammendrückung, um eine sicher messbare Veränderung der Wärmeleitungsfähigkeit hervorzubringen. Aus der Angabe de Sénarmont's, dass er in den Tafelglasplatten im polarisirten Lichte das Blau, das Grün, das Gelb und das Roth dritter Ordnung erzeugen konnte, können wir den mittleren Werth der grössten, von ihm durch Druck bewirkten Dehnungen  $m_3$  bestimmen. Nach den Untersuchungen von F. E. Neumann am Spiegelglas können wir für die Differenz der Brechungsexponenten der beiden polarisirten Wellenebenen, die in der Richtung ihrer Dicke senkrecht zur Druckrichtung durch die quadratischen Platten gingen, setzen  $-0,103 m_3 1,54$ . Wenn die Platte im polarisirten Lichte das Roth dritter Ordnung zeigt, können wir nach Brücke

$$-0,103 m_3 1,54 \cdot 7 = 0,000747$$

nehmen und danach ergäbe sich für die in diesem Falle nach der Richtung des Druckes in ihr erzeugte Dehnung  $m_3$  der Werth

$$m_3 = -0,0006728.$$

Der kleinste Werth von  $m_3$  bei starker Pressung der Platte, bei der sie das Gelb dritter Ordnung im polarisirten Lichte zeigte, ergibt sich dann aus der Gleichung

$$-0,103 m_3 1,54 \cdot 7 = 0,000589,$$

und aus ihr folgt

$$m_3 = -0,0005306.$$

Im Mittel war also  $m_3$  bei starker einseitiger Pressung der quadratischen Platten von Tafelglas gleich  $-0,0006017$ .



Nun ist für die Versuche von de Sénarmont danach zu schreiben:

$$k_1 = k_2 = k + \frac{k'}{4} \bar{m}_3 - \frac{3k''}{4} \bar{m}_3,$$

$$k_3 = k + \frac{k'}{2} \bar{m}_3 - k' \bar{m}_3,$$

wenn wir durch  $\bar{m}_3$  den absoluten Werth von  $m_3$  bezeichnen und das Dehnungsverhältniss  $w$  annähernd gleich  $\frac{1}{4}$  setzen, wie es beim Glas geschehen kann. Dann ist beim Tafelglas nach den Messungen von de Sénarmont

$$k_1 : k_3 = 1,06^2$$

bei starker einseitiger Pressung der Platten. Setzt man in dieser Gleichung für  $k_1$  und  $k_3$  die soeben für sie hergeleiteten Werthe und statt  $\bar{m}_3$ , nach dem Vorigen, 0,0006017, so ergibt sich aus ihr:

$$k'' = -0,3070 + 1,048 k'.$$

Da nun nach den Versuchen von de Sénarmont eine Zusammendrückung in einer bestimmten Richtung die Wärmeleitungsfähigkeit in dieser Richtung verringert, während sie eine solche Ausdehnung verstärkt, können wir, wenn wir unter  $\Delta$  und  $\Delta'$  positive Grössen verstehen, schreiben:

$$k_3 : k_1 = (k - \Delta) : (k + \Delta') = 1 : 1,06^2 = 1 - 0,1102.$$

Weil es aber starker Pressung bedarf, um eine merkliche Veränderung der Wärmeleitungsfähigkeit durch Gestaltsänderung zu erzeugen, können wir annehmen, dass sich der ursprüngliche Werth der Wärmeleitungsfähigkeit durch Gestaltsänderung nur um einen Bruchtheil ändert, und dürfen also  $\Delta : k$  und  $\Delta' : k$  als positive echte Brüche ansehen. Annähernd dürfen wir dann, da diese Brüche danach der Eins nicht nahestehend zu betrachten sind, schreiben:

$$(k - \Delta) : (k + \Delta') = 1 - \frac{(\Delta + \Delta')}{k}$$

und mithin

$$\Delta + \Delta' = 0,1102 k.$$

Es muss, da  $\Delta$  und  $\Delta'$  beide positiv sind,  $\Delta$  dem Werthe nach zwischen 0 und  $0,1102 k$  liegen. Aus dem zuvor gegebenen Ausdrücke für  $k_3$  und  $k''$  folgt dann

$$-\Delta = -0,049232 + 0,03151 K.$$

Schreibt man für  $\Delta$  Null, so ergibt sich

$$(1) \quad k' = -0,3221 \quad k'' = -0,6445,$$

nimmt man jedoch für  $\Delta$  den Werth 0,1102  $k$ , so folgt

$$(2) \quad k' = 0,4290 \quad k'' = 0,1425.$$

Damit sind annähernd die Grenzen bestimmt, zwischen denen  $k'$  und  $k''$  liegen müssen und die letzteren Factoren können also als echte Brüche betrachtet werden.

Die Gleichung zur Bestimmung der Temperatur lässt sich ausführlicher schreiben:

$$D_t \mathfrak{T} = - \frac{\mathfrak{T} a e_0}{s c_g a \left(3 - \frac{e_0}{v_0}\right)} D_t m_1 + \frac{k}{s c_g} D_k^2 \mathfrak{T} \\ + \frac{k'}{s c_g} \left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) D_k^2 \mathfrak{T} + \frac{k''}{s c_g} \left(\frac{c_2^{-1/2}}{x} - 1\right) D_k^2 \mathfrak{T}.$$

Die frühere Annahme, dass  $D_t \mathfrak{T}$  klein erster Ordnung in Bezug auf die kleine Grösse  $g$  bleibe, wenn die den Einfluss der Wärmeleitung ausdrückenden Glieder mit dem Factor  $D_k^2 \mathfrak{T}$  in der letzten Gleichung mit in Betracht gezogen werden, erfordert, dass auch  $D_k^2 \mathfrak{T}$  jedenfalls klein erster Ordnung in Bezug auf die kleine Grösse  $g$  zu betrachten ist. Dann sind die Glieder der letzten Gleichung mit  $k'$  und  $k''$  quadratisch in Bezug auf  $g$  und enthalten die echten Brüche  $k'$  und  $k''$  als Factoren. Wir werden jedoch, da  $k'/s c_g$  und  $k''/s c_g$  allgemein nicht als klein angesehen werden können, diese Glieder beibehalten. Da wir  $D_k^2 \mathfrak{T}$  jedenfalls als klein erster Ordnung in Bezug auf  $g$  zu betrachten haben, sind

$$\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) \quad \text{und} \quad \left(\frac{c_2^{-1/2}}{x} - 1\right)$$

nur mit ihren kleinen Gliedern erster Ordnung einzuführen und es ergibt sich die Gleichung zur Bestimmung der Temperatur in der Form:

$$D_t \mathfrak{T} = - \frac{\mathfrak{T} a e_0}{s c_g a \left(3 - \frac{e_0}{v_0}\right)} D_t m_1 + \frac{k}{s c_g} D_k^2 \mathfrak{T} \\ + \frac{k' s'^2}{s c_g 2(s' + \sqrt{s'^2 + s''^2})} D_k^2 \mathfrak{T} + \frac{k'' s''^2}{s c_g 2(s' - \sqrt{s'^2 + s''^2})} D_k^2 \mathfrak{T}.$$

Es bleibt nun die spezifische Wärme bei constanter Gestalt  $c_g$  zu bestimmen. Für die Formen der Vektoren der elastischen Kräfte  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , welche hier eingeführt wurden, kann  $c_g$  durch eine ähnliche Betrachtung gefunden werden, wie sie früher für hinreichend langsame Zustandsänderungen angestellt ward, bei denen die Theilableitungen der Gestaltsvariablen und der Temperatur in den Ausdrücken für die Vektoren der elastischen Kräfte  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  nicht berücksichtigt zu werden brauchten. Wir lassen zu dem Zwecke ein Theilchen des betrachteten unendlich ausgedehnten elastischen Körpers von dem gegebenen Zustande desselben, welcher durch die Variablen  $t, m_1, \dots, n_3, D, m_1, \dots$  charakterisirt wird und für den die spezifische Wärme bei constanter Gestalt  $c_g$  bestimmt werden soll, folgenden Kreisprocess durchmachen.

Zunächst möge sich der Zustand in der Weise ändern, dass  $t, m_1, \dots, n_3$  beziehlich um  $dt, dm_1, \dots, dn_3$  zunehmen, dann bei der constanten Temperatur  $t + dt$  das Theilchen in den Zustand mit den Werthen  $m'_1, m'_2, m'_3, 0, 0, \dots, 0 \dots$  übergeführt werden, in dem ein gewählter normaler gleichmässiger Druck auf seine Oberfläche wirken mag, dann soll seine Temperatur bei dem constant erhaltenen letzten Volumen um  $dt$  erniedrigt werden und schliesslich das Theilchen bei der constanten Temperatur  $t$  in den Anfangszustand zurückgeführt werden. Der ganze Kreisprocess soll in umkehrbarer Weise stattfinden. Bezeichnen wir, wie früher, den Wärmeverbrauch der vier angeführten Zustandsänderungen beziehlich mit  $w_1, w_2, w_3, w_4$ , so wird, nach früherem,

$$\begin{aligned}
 w_1 + w_2 + w_3 + w_4 &= s(c_g - c_v)dt - \frac{(T + dt)}{\alpha} \sum_{m_1, \dots, D, m_1, \dots}^{m'_1, m'_2, m'_3} D_t S[\Delta_{dt} \alpha_1 U d\varphi_{\omega_1} \delta m_1 \\
 &+ \Delta_{dt} \alpha_2 U d\varphi_{\omega_2} \delta m_2 + \Delta_{dt} \alpha_3 U d\varphi_{\omega_3} \delta m_3 + \Delta_{dt} \alpha_1 U d\varphi_{\omega_1} \delta n_1 \\
 &+ \Delta_{dt} \alpha_2 U d\varphi_{\omega_2} \delta n_2 + \Delta_{dt} \alpha_3 U d\varphi_{\omega_3} \delta n_3] \\
 &- \frac{dt}{\alpha} \sum_{m_1, \dots, D, m_1, \dots}^{m'_1, m'_2, m'_3} D_t S[\alpha_1 U d\varphi_{\omega_1} \delta m_1 + \alpha_2 U d\varphi_{\omega_2} \delta m_2 + \alpha_3 U d\varphi_{\omega_3} \delta m_3 \\
 &+ \alpha_1 U d\varphi_{\omega_1} \delta n_1 + \alpha_2 U d\varphi_{\omega_2} \delta n_2 + \alpha_3 U d\varphi_{\omega_3} \delta n_3]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\Sigma}{\alpha} D_t S [\Delta_{d1} \alpha_1 U d \varphi_{\omega_1} d m_1 + \Delta_{d1} \alpha_2 U d \varphi_{\omega_2} d m_2 \\
& + \Delta_{d1} \alpha_3 U d \varphi_{\omega_3} d m_3 + \Delta_{d1} \alpha_1 U d \varphi_{\omega_2} d n_1 \\
& + \Delta_{d1} \alpha_2 U d \varphi_{\omega_3} d n_2 + \Delta_{d1} \alpha_3 U d \varphi_{\omega_1} d n_3] \\
& + \frac{d t}{\alpha} D_t S [(\alpha_1 + \Delta_{d1} \alpha_1) U d \varphi_{\omega_1} d m_1 + (\alpha_2 + \Delta_{d1} \alpha_2) U d \varphi_{\omega_2} d m_2 \\
& + (\alpha_3 + \Delta_{d1} \alpha_3) U d \varphi_{\omega_3} d m_3 + (\alpha_1 + \Delta_{d1} \alpha_1) U d \varphi_{\omega_2} d n_1 \\
& + (\alpha_2 + \Delta_{d1} \alpha_2) U d \varphi_{\omega_3} d n_2 + (\alpha_3 + \Delta_{d1} \alpha_3) U d \varphi_{\omega_1} d n_3].
\end{aligned}$$

Bezeichnen wir die Arbeit der inneren elastischen Kräfte des Theilchens bei den vier Zustandsänderungen, die den Kreisprocess bilden, beziehlich mit  $l_1, l_2, l_3, l_4$ , so ist, da bei einem umkehrbaren Kreisprocesse der Wärmeverbrauch desselben gleich der in Wärmemaass gerechneten Arbeit der inneren Kräfte des denselben ausführenden Körpers ist, welche auf seine Oberfläche wirken:

$$w_1 + w_2 + w_3 + w_4 = (l_1 + l_2 + l_3 + l_4) : \alpha.$$

Der Wärmeverbrauch wie diese Arbeit sind hierbei stets für die Einheit des Volumens gerechnet. Es wird aber nach früherem:

$$\begin{aligned}
l_1 + l_2 + l_3 + l_4 = & - \sum_{m_1 + d m_1, \dots, D_t m_1, \dots}^{m'_1, m'_2, m'_3} S [\Delta_{d1} \alpha_1 U d \varphi_{\omega_1} \delta m_1 \\
& + \Delta_{d1} \alpha_2 U d \varphi_{\omega_2} \delta m_2 + \Delta_{d1} \alpha_3 U d \varphi_{\omega_3} \delta m_3 \\
& + \Delta_{d1} \alpha_1 U d \varphi_{\omega_2} \delta n_1 + \Delta_{d1} \alpha_2 U d \varphi_{\omega_3} \delta n_2 \\
& + \Delta_{d1} \alpha_3 U d \varphi_{\omega_1} \delta n_3].
\end{aligned}$$

Aus der vorletzten Gleichung, in der man für die Ausdrücke auf ihren beiden Seiten die kurz zuvor für sie entwickelten Werthe setzt, lässt sich  $(c_g - c_v)$  bestimmen und also durch sie  $c_g$ ; wir haben dabei die Entwicklung bis zu den in Bezug auf die kleine Grösse  $g$  kleinen Gliedern erster Ordnung allein auszuführen, da  $c_g^{-1}$  in der Gleichung zur Bestimmung der Temperatur  $t$  stets mit Factoren multiplicirt ist, die in Bezug

auf die kleine Grösse  $g$  von der ersten Ordnung sind, oder angenommen sind. Es ergibt sich dann  $c_g$  gleich  $c_v$  mit Hinzufügung einer Reihe von Gliedern, welche den gemeinsamen Factor  $1/\alpha$  haben. Dieser Factor, der reciproke Werth des Arbeitsäquivalentes der Wärmeeinheit, ist unter Zugrundelegung der Einheiten cm, g, sec, welche im Folgenden als Einheiten gewählt werden sollen, als klein zu betrachten. Die Zunahmen der Vektoren der elastischen Kräfte  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , wenn sich nur die Temperatur  $t$  um  $dt$  ändert, also beziehlich die Vektoren  $\Delta_{dt}\alpha_1, \Delta_{dt}\alpha_2, \Delta_{dt}\alpha_3$  enthalten hier  $t$  nicht mehr und mithin sind  $D_t\Delta_{dt}\alpha_1, D_t\Delta_{dt}\alpha_2, D_t\Delta_{dt}\alpha_3$  Null, dann wird, nach dem Vorigen:

$$\begin{aligned}
 c_g = c_v + \frac{1}{s\alpha} \sum_{\substack{m_1', m_2', m_3' \\ m_1 + dm_1, D_t m_1, \dots}} D_t S[\alpha_1 U d\varphi_{\omega_1} \delta m_1 + \alpha_2 U d\varphi_{\omega_2} \delta m_2 \\
 + \alpha_3 U d\varphi_{\omega_3} \delta m_3 + \alpha_1 U d\varphi_{\omega_2} \delta n_1 + \alpha_2 U d\varphi_{\omega_1} \delta n_2 \\
 + \alpha_3 U d\varphi_{\omega_1} \delta n_3] \\
 - \frac{1}{\alpha s dt} \sum_{\substack{m_1', m_2', m_3' \\ m_1 + dm_1, \dots, D_t m_1, \dots}} S[\Delta_{dt}\alpha_1 U d\varphi_{\omega_1} \delta m_1 + \Delta_{dt}\alpha_2 U d\varphi_{\omega_2} \delta m_2 \\
 + \Delta_{dt}\alpha_3 U d\varphi_{\omega_3} \delta m_3 + \Delta_{dt}\alpha_1 U d\varphi_{\omega_2} \delta n_1 \\
 + \Delta_{dt}\alpha_2 U d\varphi_{\omega_1} \delta n_2 + \Delta_{dt}\alpha_3 U d\varphi_{\omega_1} \delta n_3].
 \end{aligned}$$

In der ersten eckigen Klammer bezeichnen  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  die sich in folgender Weise ergebenden Werthe der Vektoren der elastischen Kräfte, wie sie den sich folgenden Zuständen in dem betrachteten Kreisprocesse entsprechen. Für einen solchen ergibt sich z. B.  $\alpha_1$ , indem wir zu dem Anfangswerthe  $\alpha_{1,0}$  dieses Vectors, welcher dem Zustande eines Theilchens entspricht, für den seine spezifische Wärme bei constanter Gestalt bestimmt werden soll, einmal die Zunahme  $\Delta\alpha_1$  hinzufügen, welche durch Veränderung der Gestaltsvariablen und der Temperatur beziehlich um die unendlich kleinen Grössen  $dm_1, \dots, dn_3, dt$  eintritt und den weiteren Zuwachs  $\bar{\alpha}_1$ , der durch die

weitere Zustandsänderung während des Kreisprocesses bei constanter Temperatur erzeugt wird. Dann ist aber, nach dem früheren:

$$D_t \alpha_{1,0} = \left[ -m_1 b_1 v_0 \frac{(4 v_0 - e_0)}{(3 v_0 - e_0)} + (m_2 + m_3) b_3 v_0 \frac{(2 v_0 - e_0)}{(3 v_0 - e_0)} \right. \\ \left. + \frac{\alpha e_0}{3 - \frac{e_0}{v_0}} (1 + b_2 t) \right] U d \varphi_{\omega_1} - n_1 b_v v_0 U d \varphi_{\omega_2} \\ - n_3 b_v v_0 U d \varphi_{\omega_3} + [b_{e'(2)} e'_{0(2)} D_t m_1 + b_{e''(2)} e''_{0(2)} (D_t m_2 \\ + D_t m_3)] U d \varphi_{\omega_1} - b_{v(2)} v_{0(2)} (D_t n_1 U d \varphi_{\omega_2} + D_t n_3 U d \varphi_{\omega_3})$$

unberücksichtigt geblieben sind die Glieder, welche mehr als zwei kleine Grössen zu Factoren haben. Dann ist auch  $D_t \Delta \alpha_1$  fortzulassen, und weiter ist

$$D_t \bar{\alpha}_1 = \left[ -m_1 b_1 v_0 \frac{(4 v_0 - e_0)}{(3 v_0 - e_0)} + (m_2 + m_3) b_3 v_0 \frac{(2 v_0 - e_0)}{(3 v_0 - e_0)} \right] U d \varphi_{\omega_1} \\ - n_1 b_v v_0 U d \varphi_{\omega_2} - n_3 b_v v_0 U d \varphi_{\omega_3} + [b_{e'(2)} e'_{0(2)} D_t m_1 \\ + b_{e''(2)} e''_{0(2)} (D_t m_2 + D_t m_3)] U d \varphi_{\omega_1} - b_{v(2)} v_{0(2)} (D_t n_1 U d \varphi_{\omega_2} \\ + D_t n_3 U d \varphi_{\omega_3}) + \dots,$$

und

$$\Delta_{dt} \alpha_1 : dt = D_t \alpha_1.$$

Entsprechende Ausdrücke ergeben sich für  $D_t \alpha_{2,0}$ ,  $D_t \bar{\alpha}_2$ ,  $\Delta_{dt} \alpha_2 : dt$  und  $D_t \alpha_{3,0}$ ,  $D_t \bar{\alpha}_3$ ,  $\Delta_{dt} \alpha_3 : dt$ . Dann ist aber und vor allem wegen der letzten Gleichung:

$$c_g = c_v.$$

Bezeichnen wir wie früher den gleichmässigen normalen Druck, dessen Grösse wir gleich dem Druck einer Atmosphäre nehmen können, den das Innere des betrachteten Theilchens in dem Zustande des hier behandelten Kreisprocesses auf seine Oberfläche ausübt, in welchem die Zustandsvariablen die Werthe  $m'_1$ ,  $m'_2$ ,  $m'_3$ , 0, 0, 0 erhalten, mit  $p$ , so ist

$$c_v = c_p - \frac{\mathfrak{T}}{\alpha} D_t p D_t v : s v,$$

in welcher Gleichung die Zeichen die früher angegebene Bedeutung haben. Nach dem zuvor gegebenen Ausdrucke für  $D_t \alpha_{1,0}$ , in welchem für den vorliegenden Fall den Zustandsvariablen beziehlich die Werthe  $t, m'_1, m'_2, m'_3, 0, 0, 0, \dots$  beizulegen sind, ist jedoch  $D_t p$  als eine kleine Grösse zu betrachten, und auch der Factor  $D_t v : s v$ , welcher den cubischen, thermischen Ausdehnungsindex der Gewichtseinheit des Körpers bei gleichmässigem, normalen Drucke auf seine Oberfläche darstellt, ist bei festen und flüssigen Körpern erfahrungsmässig gleichfalls als klein anzusehen. Mit dem bisherigen Grade der Annäherung kann dann aber in der Gleichung zur Bestimmung der Temperatur  $c_g$  durch  $c_p$  ersetzt werden und diese lautet dann:

$$D_t \mathfrak{T} = - \frac{\mathfrak{T} a e_0}{s c_p \alpha \left( 3 - \frac{e_0}{e_0} \right)} D_t m_1 + \frac{k}{s c_p} D_k^2 \mathfrak{T} + \frac{k' s''^2}{s c_p 2(s' + \sqrt{s' + s''^2})} D_k^2 \mathfrak{T} \\ + \frac{k'' s''^2}{s c_p 2(s' - \sqrt{s' + s''^2})} D_k^2 \mathfrak{T}.$$

Wir wollen nun in *erster Annäherung* im folgenden in der weiteren Entwicklung die Glieder unberücksichtigt lassen, welche in Bezug auf die kleine Grösse  $g$  von höherer als der ersten Ordnung sind. Die vorige Gleichung zur Bestimmung der Temperatur erhält in diesem Falle die einfachere Form:

$$D_t \mathfrak{T} = - \frac{\mathfrak{T} a e_0}{s c_p \alpha \left( 3 - \frac{e_0}{e_0} \right)} D_t m_1 + \frac{k}{s c_p} D_k^2 \mathfrak{T}.$$

Bei diesem Grade der Annäherung ist eine Lösung derselben der in der folgenden Gleichung gegebene Ausdruck für  $\mathfrak{T}$ :

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{T}_0 e^{f_1(\mathfrak{T}, t)},$$

in der

$$f_1(\mathfrak{T}, t) = - \frac{a e_0}{s c_p \alpha \left( 3 - \frac{e_0}{e_0} \right)} \left\{ m_1 + \int \frac{k}{s c_p} D_k^2 m_1 dt + \int \frac{k}{s c_p} dt \int \frac{k}{s c_p} D_k^4 m_1 dt + \int \frac{k}{s c_p} dt \int \frac{k}{s c_p} dt \int \frac{k}{s c_p} D_k^6 m_1 dt + \dots \right\}$$

Die Glieder in der geschweiften Klammer sind um so kleiner, je mehr Integrationen zu ihrer Berechnung auszuführen sind; denn es ist bei dieser annähernden Entwicklung

$$m_1 = -\frac{g g_1}{l} \varepsilon^{-\frac{j \kappa}{4l}} \cos \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{\kappa}{l} - h t \right) - u \right],$$

$$D_\varepsilon m_1 = \frac{g g_1}{l} \varepsilon^{-\frac{j \kappa}{4l}} \left( \frac{j}{4l} \cos \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{\kappa}{l} - h t \right) - u \right] \right.$$

$$\left. + \frac{\pi}{2l} \sin \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{\kappa}{l} - h t \right) - u \right] \right) = \frac{g g_1^3}{l^3} \varepsilon^{-\frac{j \kappa}{4l}} \cos \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{\kappa}{l} - h t \right) - 2u \right],$$

wenn, wie früher,

$$\frac{j}{4} = g_1 \cos u \qquad \frac{\pi}{2} = g_1 \sin u$$

ist, ferner

$$D_\varepsilon^2 m_1 = -\frac{g g_1^3}{l^3} \varepsilon^{-\frac{j \kappa}{4l}} \cos \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{\kappa}{l} - h t \right) - 3u \right],$$

$$\int D_\varepsilon^2 m_1 dt = \frac{g g_1^3}{l^3} \varepsilon^{-\frac{j \kappa}{4l}} \frac{2}{\pi h} \sin \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{\kappa}{l} - h t \right) - 3u \right],$$

$$\int dt \int D_\varepsilon^4 m_1 dt = \frac{g g_1^5}{l^5} \varepsilon^{-\frac{j \kappa}{4l}} \frac{4}{\pi^2 h^2} \sin \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{\kappa}{l} - h t \right) - 5u \right].$$

Jedes folgende Glied in der geschweiften Klammer hat eine um eine höhere Potenz von  $2/\pi h l^2$  zum Factor, und  $2:\pi h l^2$  oder  $2:\pi F l$ , der mit  $2:\pi$  multiplicirte reciproke Werth des Productes aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $V$  und dem vierten Theil der Wellenlänge  $l$  ist eine kleine Grösse, sodass der zuvor gegebene Ausdruck für die Temperatur  $\mathfrak{T}$ , wenn nur Glieder erster Ordnung in Bezug auf die kleine Grösse  $g$  berücksichtigt werden sollen, eine Lösung der Theildifferentialgleichung zur Bestimmung der Temperatur  $\mathfrak{T}$  mit jedem gewünschten Grade der Annäherung ergibt. Diese Lösung lässt sich demnach, wenn wir abkürzend

$$\cos_i = \cos \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{\kappa}{l} - h t \right) - i u \right]$$

schreiben, durch die Gleichungen:



$$\mathfrak{T} = \mathfrak{T}_0 e^{f_1(x, t)}.$$

$$f_1(x, t) = - \frac{a e_0}{s c_p a \left(3 - \frac{e_0}{v_0}\right)} \left\{ -\cos_1 + \frac{k}{s c_p} \frac{g_1^2}{l^2} \frac{2}{\pi h} \sin_3 \right. \\ \left. + \left( \frac{k}{s c_p} \frac{2 g_1^2}{\pi h l^2} \right)^3 \sin_5 + \left( \frac{k}{s c_p} \frac{2 g_1^2}{\pi h l^2} \right)^3 \sin_7 + \dots \right\} \frac{g g_1}{l} e^{-\frac{j x}{4 l}}$$

darstellen. Die zu Grunde gelegte Voraussetzung der letzten Entwicklung, dass  $D_x^2 \mathfrak{T}$  wie  $D_t \mathfrak{T}$  jedenfalls von der ersten Ordnung in Bezug auf die kleine Grösse  $g$  sei, erfüllt diese Lösung. Die Constante  $\mathfrak{T}_0$  kann hier aus der für einen bestimmten Zeitpunkt zu gebenden Temperatur in einer besonderen Wellenebene berechnet werden.

Wir können nun die Vektoren der elastischen Kräfte ihrem Werthe nach für den vorliegenden Fall angeben und danach auch die besondere Form der *Gleichung der Bewegung für das Innere der elastischen Körper*. Letzterer wollen wir erst eine neue Form geben. Da die Gleichung in der früheren Form für jeden Zeitpunkt gilt, erhält man, wenn man sie für zwei unendlich nahe Zeitmomente  $t$  und  $t + dt$  bildet, durch Subtraction der auf diese Weise entstehenden beiden Gleichungen die neue Form derselben:

$$s D_t^3 \varrho dt = -d(\Delta \alpha_1)_{\omega_1} - d(\Delta \alpha_2)_{\omega_2} - d(\Delta \alpha_3)_{\omega_3}.$$

Sie soll im folgenden zu Grunde gelegt werden. Es ist aber in diesem Falle:

$$s D_t^3 \varrho dt = \frac{s \pi^3 h^3}{8} g e^{-\frac{j x}{4 l}} dt \left\{ -\sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - h t \right) \omega_1 \right. \\ \left. - \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - h t \right) \omega_3 \right\} + s D_t^3 f(x, t) dt \omega_3,$$

$$-d(\Delta \alpha_1)_{\omega_1} = d \left\{ D_t m_1 v \frac{(4v - e)}{(3v - e)} - \frac{a e}{\left(3 - \frac{e}{v}\right)} D_t \mathfrak{T} \right\}_{\omega_1} dt \omega_1$$

$$-d \left[ e'_{(2)} D_t^2 m_1 + e'_{(3)} D_t^2 m_1 + \dots \right]_{\omega_1} dt + d \left[ D_t n_3 v \right]$$

$$\begin{aligned}
& + D_l^2 n_3 v_{(2)} + D_l^3 n_3 v_{(3)} + \dots \Big]_{\omega_1} dt \omega_3 + ad \left[ (e'_{(2)} \right. \\
& + 2 e''_{(2)}) D_l^2 \mathfrak{T} + (e'_{(3)} + 2 e''_{(3)}) D_l^3 \mathfrak{T} + \dots \Big]_{\omega_1} dt \omega_1, \\
& - d(\Delta \alpha_3)_{\omega_3} = 0 = -d(\Delta \alpha_3)_{\omega_3},
\end{aligned}$$

ferner

$$\begin{aligned}
d(D_l m_1)_{\omega_1} &= D_{l,\xi}^2 m_1 = -\frac{g}{l^2} \varepsilon^{-\frac{j\xi}{4l}} \left[ \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{\xi}{l} - ht \right) \cdot \frac{\pi h}{2} \left( -\frac{\pi^2}{4} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{j^2}{16} \right) + \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{\xi}{l} - ht \right) \frac{\pi h}{2} \frac{j\pi}{4} \right], \\
d(D_l n_3)_{\omega_3} &= D_{l,\xi}^2 n_3 = \frac{\pi h}{2} \frac{g}{l^2} \varepsilon^{-\frac{j\xi}{4l}} \left[ \frac{j\pi}{4} \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{\xi}{l} - ht \right) \right. \\
&\quad \left. - \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j^2}{16} \right) \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{\xi}{l} - ht \right) \right] + D_{l,\xi}^3 f(\xi, t), \\
d(D_l \mathfrak{T})_{\omega_1} &= D_{l,\xi}^2 \mathfrak{T} = -\frac{\mathfrak{T}_0 a e_0}{s c_p \alpha \left( 3 - \frac{e_0}{v_0} \right)} \frac{g g_1^2}{l^2} \varepsilon^{-\frac{j\xi}{4l}} \left\{ \frac{\pi h}{2} \sin_2 \right. \\
&\quad + \frac{k}{s c_p} \frac{g_1^2}{l^2} \cos_4 + \left( \frac{k}{s c_p} \frac{g_1^2}{l^2} \right)^2 \frac{2}{\pi h} \cos_8 \\
&\quad \left. + \left( \frac{k}{s c_p} \frac{g_1^2}{l^2} \right)^3 \frac{4}{\pi^2 h^2} \cos_{16} + \dots \right\} \\
&= \frac{\mathfrak{T}_0 a e_0}{s c_p \alpha \left( 3 - \frac{e_0}{v_0} \right)} \frac{g}{l^2} \varepsilon^{-\frac{j\xi}{4l}} \left\{ \frac{\pi h}{2} \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j^2}{16} \right) \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{\xi}{l} - ht \right) \right. \\
&\quad + \frac{\pi j}{4} \frac{\pi h}{2} \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{\xi}{l} - ht \right) - \frac{k}{s c_p l^2} \left[ \left( \frac{\pi j^3}{32} - \frac{\pi^3 j}{8} \right) \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{\xi}{l} - ht \right) \right. \\
&\quad + \left( \frac{\pi^4}{16} - \frac{3\pi^2 j^2}{32} + \frac{j^4}{16^2} \right) \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{\xi}{l} - ht \right) \Big] - \left( \frac{k}{s c_p l^2} \right)^2 \left[ \left( \frac{3\pi j^5}{1024} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{5\pi^3 j^3}{128} + \frac{3\pi^5 j}{64} \right) \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{\xi}{l} - ht \right) + \left( \frac{j^5}{4096} - \frac{7j^4 \pi^3}{512} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{j^3 \pi^4}{256} - \frac{\pi^6}{64} \right) \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{\xi}{l} - ht \right) \right] \frac{2}{\pi h} - \dots \Big\}.
\end{aligned}$$

Die Bewegungsgleichung für das Innere elastischer Körper führt danach auf eine Gleichung von folgender Form:

$$\begin{aligned}
 & -s \frac{\pi^3 h^3}{8} g \varepsilon^{-\frac{jx}{4l}} dt \left\{ \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) \omega_1 + \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) \omega_3 \right\} \\
 & + s D_t^3 f(x, t) dt \omega_3 = \left( C_1 \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) \right. \\
 & \left. + C_2 \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) \right) \omega_1 + C_3 \omega_3,
 \end{aligned}$$

in der  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  abgekürzte Bezeichnungen der Factoren von

$$\omega_1 \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right), \quad \omega_1 \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right)$$

und  $\omega_3$  im Ausdrucke für  $-d(\Delta a_1)_{\omega_1}$  sind. Aus dieser Gleichung ergeben sich erstens die beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 & -s \frac{\pi^3 h^3}{8} g \varepsilon^{-\frac{jx}{4l}} dt \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) = \left[ C_1 \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) \right. \\
 & \left. + C_2 \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) \right]
 \end{aligned}$$

und

$$s D_t^3 f(x, t) = C_3 + s \frac{\pi^3 h^3}{8} g \varepsilon^{-\frac{jx}{4l}} \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right),$$

und dann folgen aus der ersteren, da sie für jeden Werth von  $t$  gelten muss, und  $C_2$  und  $C_3$  sich nahezu als Constanten ergeben, welche sich nur insofern allmählich mit der Zeit ändern, als die in ihnen auftretenden physikalischen Constanten von der Temperatur abhängig sind, während sich

$$\sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) \quad \text{und} \quad \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right)$$

im allgemeinen rasch mit der Zeit ändern, die weiteren Gleichungen:

$$-s \frac{\pi^3 h^3}{8} g \varepsilon^{-\frac{jx}{4l}} dt = C_1,$$

$$C_2 = 0.$$

Aus der vorletzten Gleichung ergibt sich nach den zuvor gegebenen Werthen von  $-d(\Delta \alpha_1)_{\omega_1}$ ,  $d(D_l m_1)_{\omega_1}$ ,  $d(D_l n_3)_{\omega_1}$  und  $d(D_l \mathfrak{T})_{\omega_1}$  nach Fortlassung des beiden Seiten der Gleichung gemeinsamen Factors

$$\frac{\pi h}{2} g \varepsilon^{-\frac{jx}{4l}} dt$$

und Multiplication beider Seiten mit  $l^2$  die folgende Gleichung:

$$(I) \left\{ \begin{aligned} & -s \frac{\pi^3 h^3 l^2}{4} = -\left(\frac{\pi^2}{4} - \frac{j^2}{16}\right) \left[ \frac{v \left(4 - \frac{e}{v}\right)}{\left(3 - \frac{e}{v}\right)} + \frac{\pi^2 h^2}{4} e'_{(3)} \right. \\ & \left. - \left(\frac{\pi^2 h^2}{4}\right)^2 e'_{(5)} + \left(\frac{\pi^2 h^2}{4}\right)^3 e'_{(7)} - \dots \right] - \frac{\mathfrak{T}_0 a e_0}{s c_p a \left(3 - \frac{e_0}{v_0}\right)} \\ & \cdot \left[ \left(\frac{\pi^3}{4} - \frac{j^2}{16}\right) - \frac{k}{s c_p l^2} \frac{2}{\pi h} \left(\frac{\pi^3}{32} - \frac{\pi^3 j}{8}\right) - \left(\frac{k}{s c_p l^2}\right)^2 \left(\frac{2}{\pi h}\right)^2 \right. \\ & \cdot \left. \left(\frac{3 \pi j^5}{1024} - \frac{5 \pi^3 j^3}{128} + \frac{3 \pi^5 j}{64}\right) \right] \left[ \frac{a e_0}{\left(3 - \frac{e_0}{v_0}\right)} + a(e'_{(3)} + 2 e''_{(3)}) \right. \\ & \cdot \frac{\pi^2 h^2}{4} - a(e'_{(5)} + 2 e''_{(5)}) \left(\frac{\pi^2 h^2}{4}\right)^2 + a(e'_{(7)} + 2 e''_{(7)}) \left(\frac{\pi^2 h^2}{4}\right)^3 \\ & \left. - \dots \right] + \frac{\mathfrak{T}_0 a^2 e_0}{s c_p a \left(3 - \frac{e_0}{v_0}\right)} \left[ \frac{\pi j \pi h}{4 \cdot 2} - \frac{k}{s c_p l^2} \left(\frac{\pi^4}{16} - \frac{3 \pi^2 j^2}{32}\right) \right. \\ & \left. + \frac{j^4}{256} - \left(\frac{k}{s c_p l^2}\right)^2 \frac{2}{\pi h} \left(\frac{j^5}{4096} - \frac{\mathfrak{T} j^4 \pi^2}{512} - \frac{j^2 \pi^4}{256} - \frac{\pi^6}{64}\right) \right] \\ & \cdot \left[ (e'_{(2)} + 2 e''_{(2)}) - \frac{\pi^2 h^2}{4} (e'_{(4)} + 2 e''_{(4)}) \right. \\ & \left. + \left(\frac{\pi^2 h^2}{4}\right)^2 (e'_{(6)} + 2 e''_{(6)}) - \dots \right] \end{aligned} \right.$$

und aus der Gleichung  $C_2 = 0$  die weitere:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{j\pi}{4} \left[ v \left( 4 - \frac{e}{e} \right) + \frac{\pi^2 h^2}{4} e_{(3)} - \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 e_{(5)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^3 e_{(7)} - \dots \right] \\
 & - \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j^2}{16} \right) \frac{\pi h}{2} \left[ e'_{(2)} - \frac{\pi^2 h^2}{4} e'_{(4)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 e'_{(6)} - \dots \right] \\
 & - \frac{\mathfrak{Z}_0 a e_0}{s c_p a \left( 3 - \frac{e_0}{e_0} \right)} \left[ \frac{\pi j}{4} - \frac{k}{s c_p l^2} \frac{2}{\pi h} \left( \frac{\pi^4}{16} - \frac{3 \pi^2 j^2}{32} + \frac{j^4}{16^2} \right) \right. \\
 & \left. - \left( \frac{k}{s c_p l^2} \right)^2 \frac{4}{\pi^2 h^2} \left( \frac{j^5}{4096} - \frac{7 j^4 \pi^2}{512} - \frac{j^2 \pi^4}{256} - \frac{\pi^6}{64} \right) \right] \cdot \left[ \frac{a e_0}{\left( 3 - \frac{e_0}{e_0} \right)} \right. \\
 & \left. + \frac{\pi^2 h^2}{4} a (e'_{(3)} + 2 e''_{(3)}) - \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 a (e'_{(5)} + 2 e''_{(5)}) \right. \\
 & \left. + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^3 a (e'_{(7)} + 2 e''_{(7)}) - \dots \right] - \frac{\mathfrak{Z}_0 a^2 e_0}{s c_p a \left( 3 - \frac{e_0}{e_0} \right)} \left[ \frac{\pi h}{2} \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j^2}{16} \right) \right. \\
 & \left. - \frac{k}{s c_p l^2} \left( \frac{\pi j^3}{32} - \frac{\pi^3 j}{8} \right) - \left( \frac{k}{s c_p l^2} \right)^2 \frac{2}{\pi h} \left( \frac{3 \pi j^5}{1024} - \frac{5 \pi^3 j^3}{128} \right) \right. \\
 & \left. + \frac{3 \pi^5 j}{64} \right] \left[ (e'_{(2)} + 2 e''_{(2)}) - \frac{\pi^2 h^2}{4} (e'_{(4)} + 2 e''_{(4)}) \right. \\
 & \left. + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 (e'_{(6)} + 2 e''_{(6)}) - \dots \right] = 0.
 \end{aligned}
 \tag{II}$$

Endlich ergibt sich danach aus der die Function  $f(x, t)$  enthaltenden vorigen Gleichung die Gleichung:

$$\begin{aligned}
 & -s \frac{\pi^2 h^2}{8} g \varepsilon^{-\frac{jx}{4l}} \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) + s D_1^2 f(x, t) \\
 & = \left[ \pi \frac{h}{2} \frac{g}{l^2} \varepsilon^{-\frac{jx}{4l}} \left\{ \frac{j\pi}{4} \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) \right. \right. \\
 & \left. \left. - \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j^2}{16} \right) \cdot \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) \right\} \right] \left[ v - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(3)} \right. \\
 & \left. + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(5)} - \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^3 v_{(7)} + \dots \right] \\
 & - \frac{g}{l^2} \varepsilon^{-\frac{jx}{4l}} \frac{\pi^2 h^2}{4} \left[ \frac{j\pi}{4} \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) \right. \\
 & \left. + \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j^2}{16} \right) \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) \right] \left[ v_{(2)} - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(4)} \right.
 \end{aligned}$$

$$+ \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^3 v_{(6)} - \dots \Big] + v D_{4, \frac{x}{l}}^3 f(x, t) + v_{(2)} D_{4, \frac{x}{l}}^4 f(x, t) \\ + v_{(3)} D_{4, \frac{x}{l}}^5 f(x, t) + v_{(4)} D_{4, \frac{x}{l}}^6 f(x, t) + \dots$$

Nach der letzten Gleichung kann für die Function  $f(x, t)$ , die eine Lösung dieser Gleichung ist, geschrieben werden:

$$f(x, t) = g e^{-\frac{jx}{4l}} \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht \right) + f_2(x, t),$$

wenn die letztere Function  $f_2(x, t)$  eine Lösung der Gleichung:

$$s D_t^3 f_2(x, t) - v D_{4, \frac{x}{l}}^3 f_2(x, t) - v_{(2)} D_{4, \frac{x}{l}}^4 f_2(x, t) - v_{(3)} D_{4, \frac{x}{l}}^5 f_2(x, t) \\ - v_{(4)} D_{4, \frac{x}{l}}^6 f_2(x, t) - \dots = 0$$

ist. Wir können schreiben:

$$f_2(x, t) = g' g e^{-\frac{jx}{4l}} \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht - u' \right)$$

und erhalten dann aus der vorletzten Gleichung, nach Fortlassung des den Gliedern der linken Seite gemeinsamen Factors

$$\frac{\pi h}{2} g e^{-\frac{jx}{4l}}$$

und Multiplication mit  $l^2$  die weitere Gleichung:

$$s \frac{\pi^2}{4} h^2 l^2 \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht - u' \right) - \left[ \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j'^2}{16} \right) \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht - u' \right) \right. \\ \left. - \frac{\pi j'}{4} \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht - u' \right) \right] \left[ v - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(3)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(5)} - \dots \right] \\ - \frac{\pi h}{2} \left[ \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j'^2}{16} \right) \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht - u' \right) \right. \\ \left. + \frac{\pi j'}{4} \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - ht - u' \right) \right] \left[ v_{(2)} - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(4)} \right. \\ \left. + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(6)} - \dots \right] = 0.$$

Wenn man auf ihrer linken Seite die Glieder mit dem Factor  $\cos \pi/2 (x/l - ht)$  und diejenigen mit dem Factor  $\sin \pi/2 (x/l - ht)$  zusammenfasst und beachtet, dass die so erhaltenen Coefficienten dieses Cosinus und Sinus einzeln null sein müssen, da die vorige Gleichung für jeden Zeitpunkt  $t$  gilt, ergeben sich aus ihr zur Bestimmung der neu eingeführten, unbekannten Scalare  $u'$  und  $j'$  die beiden Gleichungen:

$$s \frac{\pi^2}{4} h^2 l^2 \cos u' - \left[ \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j'^2}{16} \right) \cos u' + \frac{\pi j'}{4} \sin u' \right] \left[ v - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(3)} \right. \\ \left. + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(5)} - \dots \right] + \frac{\pi h}{2} \left[ \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j'^2}{16} \right) \sin u' \right. \\ \left. - \frac{\pi j'}{4} \cos u' \right] \left[ v_{(2)} - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(4)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(6)} - \dots \right] = 0,$$

und

$$s \frac{\pi^2}{4} h^2 l^2 \sin u' - \left[ \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j'^2}{16} \right) \sin u' - \frac{\pi j'}{4} \cos u' \right] \left[ v - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(3)} \right. \\ \left. + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(5)} - \dots \right] - \frac{\pi h}{2} \left[ \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j'^2}{16} \right) \cos u' \right. \\ \left. - \frac{\pi j'}{4} \sin u' \right] \left[ v_{(2)} - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(4)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(6)} - \dots \right] = 0.$$

Aus der vorletzten findet man:

$$u' = \arctg \left\{ \left[ s \frac{\pi^2}{4} h^2 l^2 - \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j'^2}{16} \right) \left( v - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(3)} \right) \right. \right. \\ \left. + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(5)} - \dots \right] - \frac{\pi h}{2} \frac{\pi j'}{4} \left( v_{(2)} - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(4)} \right) \\ \left. + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(6)} - \dots \right] : \left[ \frac{\pi j'}{4} \left( v - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(3)} \right) \right. \\ \left. + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(5)} - \dots \right] - \frac{\pi h}{2} \left( \frac{\pi^2}{4} - \frac{j'^2}{16} \right) \left( v_{(2)} - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(4)} \right) \\ \left. + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(6)} - \dots \right] \right\}$$

und aus der ihr folgenden ergibt sich eine in  $j'/4$  quadratische Gleichung, welche für diesen Scalar zum Werte:

$$\frac{j'}{4} = - \left[ \pi \cos u' \left( v - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(3)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(5)} - \dots \right) \right. \\ \left. - \frac{\pi h}{2} \sin u' \left( v_{(2)} - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(4)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(6)} - \dots \right) \right] : \\ 2 \left[ \sin u' \left( v - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(3)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(5)} - \dots \right) \right. \\ \left. + \frac{\pi h}{2} \cos u' \left( v_{(2)} - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(4)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(6)} - \dots \right) \right] \\ \pm \left\{ \left[ \pi \cos u' \left( v - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(3)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(5)} - \dots \right) \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\pi^2 h}{2} \sin u' \left( v_{(2)} - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(4)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(6)} - \dots \right) \Big]^2 : \\
& 4 \left[ \sin u' \left( v - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(3)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(5)} - \dots \right) \right. \\
& + \frac{\pi h}{2} \cos u' \left( v_{(2)} - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(4)} + \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(6)} - \dots \right) \Big]^2 \\
& - s \frac{\pi^2}{4} h^2 l^2 \sin u' : \left[ \sin u' \left( v - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(3)} \right. \right. \\
& + \left. \left. \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(5)} - \dots \right) + \frac{\pi h}{2} \cos u' \left( v_{(2)} - \frac{\pi^2 h^2}{4} v_{(4)} \right. \right. \\
& + \left. \left. \left( \frac{\pi^2 h^2}{4} \right)^2 v_{(6)} - \dots \right) \right] + \frac{\pi^2}{4} \Big\}^{\frac{1}{2}}
\end{aligned}$$

führt, wobei zu beachten ist, dass  $j'/4$  positiv wird.

Der hier hergeleitete Werth von  $f(x, t)$  führt zu folgendem Ausdruck für den die Bewegung der einzelnen Theilchen des elastischen Körpers bei der hier betrachteten Wellenbewegung bestimmenden Vector  $\varrho$ :

$$\begin{aligned}
\varrho &= \omega + g \varepsilon^{-\frac{j \varepsilon}{4 l}} \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - h t \right) \omega_1 \\
&+ g' g \varepsilon^{-\frac{j \varepsilon}{4 l}} \sin \frac{\pi}{2} \left( \frac{x}{l} - h t - u' \right)^2 \omega_3.
\end{aligned}$$

Diese Wellenbewegung stellt also *ebene Wellen mit elliptischen Längsschwingungen* dar.

Berlin, den 14. October 1895.



## 10. *Magnetisches Verhalten des Pyrrhotits;* *von Anton Abt.*

(Vorgetragen in der medicinisch-naturwissenschaftlichen Section des  
Siebenbürger Museum-Vereins 1895.)

(Hierzu Taf. II Fig. 5.)

### I. Vorläufige Untersuchungen.

Der schon im Alterthum bekannte, oft sehr bedeutende natürliche Magnetismus des Magnetits ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) oder Magnet-eisensteins, wie man denselben in bergmännischer Sprache nennt, und besonders sein noch bedeutenderer spezifischer permanenter Magnetismus, wie dies durch Holz's und durch meine auch mit sehr starken magnetisirenden Kräften ausgeführten Untersuchungen des reinen, sprung- und rissfreien Moraviczaer Magnetits nachgewiesen wurde, veranlassten mich zu einer eingehenden Untersuchung über das magnetische Verhalten der Erze, deren Metalle zu den stärker paramagnetischen gehören, also namentlich der Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Manganerze.

Zu diesem Zwecke erhielt ich durch die Güte des Hrn. Prof. Anton Koch aus der mineralogischen Sammlung der hiesigen Universität zwei Stück Nickelerze, mehrere Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), theils Krystalle, theils krystallinische, derbe Stücke, vier Hämatite ( $\text{FeO}_2$ ) und neun Stück derbe Pyrrhotite (nahezu  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) aus der Gegend von Borév. Zur Untersuchung dieser Mineralien auf ihren natürlichen Magnetismus habe ich ein Spiegelmagnetometer mit astasirtem Magnet angewandt, und die Mineralien einzeln in die erste Hauptlage nach Gauss gebracht. Zwei Hämatite und sämtliche Pyrrhotite hatten magnetische Polarität, während bei den Pyriten und Nickelerzen eine solche nicht nachweisbar war. Der eine Hämatit, dessen Gewicht 376,5 g betrug, gab aus einer Entfernung von

19 cm und einer Scalenentfernung von 210 cm einen Ausschlag von + 6,5 und - 5,5 Scalentheilen. Einige Pyrrhotitexemplare gaben in derselben Lage aus einer Entfernung von 14,6 cm vom Magnetometer und einem Scalenabstand vom Spiegel = 210 cm Ausschläge bis zu 59 Scalentheilen.

Nachdem ich mich von dem schon längst bekannten natürlichen Magnetismus des Pyrrhotits, der deshalb auch Magnetkies genannt wird, auch bei diesen Exemplaren überzeugt hatte, begann ich am 8. Sept. 1894 mit der künstlichen Magnetisirung desselben. Zu diesem Zwecke wählte ich von den oben erwähnten Pyrrhotitexemplaren ein vierseitiges gut ausgebildetes Stück von 9 cm mittlerer Länge, 6,6 mittlerer Breite und 3,5 mittlerer Dicke und einem Gewichte von 675 g, magnetisirte dasselbe in einer, aus einem 2,5 mm dicken Kupferdraht bestehenden Spirale von 125 Windungen, 10,2 cm innerem Durchmesser und 12,7 cm Länge mit einem Strome einer dynamoelectrischen Maschine von 10 Amp., und untersuchte dessen relativen permanenten Magnetismus mit dem oben erwähnten astasirten Magnetometer. Das in Scalentheilen ausgedrückte Resultat war folgendes:

bei einer Entfernung vom Magnetometer von	Ausschlag	
	vor der Magnetisirung	nach
20 cm	8,0	die Scala ganz abgelenkt
190 „	—	32,5

Eine neue Messung am 15. September ergab denselben Ausschlag. Es hatte also der Pyrrhotit eine bedeutende Menge permanenten Magnetismus angenommen und auch beibehalten.

## II. Vergleichende magnetische Messungen unregelmässig geformter Pyrrhotit- und Magnetitexemplare.

Zur Vergleichung des magnetischen Verhaltens des Pyrrhotits mit dem des Magnetits wählte ich ein viereckiges Exemplar eines Maroviczaer Magnetits von den mittleren Dimensionen (9,6, 6,8, 5,5 cm) und einem Gewichte von 1083 g, welches noch im Jahre 1892 in der oben erwähnten Spirale magnetisirt wurde. Bei diesen, sowie bei allen späteren Messungen wurde der astasirende Magnet vom Magnetometer ent-

fernt. Die vergleichende Messung ergab folgenden in Scalentheilen ausgedrückten relativen permanenten Magnetismus:

	Entfernung vom Magnetometer	Remanenter Magnetismus	Gewicht	Specificher Magnetismus
Pyrrhotit	104,6 cm	9	675 g	0,0133
Magnetit	104,6 „	14	1083 „	0,0129

In diesem Zustande war also der spezifische Magnetismus des Pyrrhotits 1,031 mal grösser als der des Magnetits.

Nachdem am 20. December eine wiederholte Messung dieselben Resultate ergab, wurde die Magnetisirung dieser Mineralien in derselben Spirale fortgesetzt und dabei die mit einem Hartmann'schen Ampèremeter gemessene Stromstärke bis zu 40,5 Amp. gesteigert, und die relativen temporären Momente in der oben erwähnten Weise mit dem Magnetometer gemessen. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, in welcher  $J$  die Stromstärke in Ampèreeinheiten,  $T$  die Dauer der Magnetisirung in Secunden,  $N$  die Anzahl der Stromunterbrechungen, während dieser Zeit,  $P$  das in Scalentheilen ausgedrückte permanente magnetische Moment des Pyrrhotits,  $M$  das des Magnetits bedeutet. Die Entfernung der Mittelpunkte der Mineralien vom Magnetometer betrug wieder 104,6 cm, und die der Scala vom Spiegel 210 cm.

$J$	$T$	$N$	$P$	$M$	$\frac{P}{J}$	$\frac{M}{J}$
(10)	—	—	(9,0)	(14,0)	0,900	1,400
21,5	60	12	32,0	40,5	1,488	1,883
24,5	60	12	35,8	42,0	1,461	1,714
27,0	60	12	39,5	44,2	1,462	1,637
30,0	30	6	42,5	46,0	1,400	1,533
37,0	30	6	48,0	48,5	1,300	1,310
(40,5)	30	6	52,3	49,8	1,291	1,230

Wegen der starken Erwärmung der Spirale mussten die Magnetisierungsversuche hier unterbrochen werden.

In diesem Zustande, wo der Magnetismus des Magnetits seinem Maximalwerthe schon sehr nahe war, der des Pyrrhotits aber noch nicht, war der spezifische permanente Magnetismus des Pyrrhotits 0,07748, der des Magnetits 0,04598, also ersterer 1,685 mal grösser als letzterer.

Unter den bisher untersuchten magnetischen Körpern hatte der Magnetit den grössten spezifischen permanenten Magnetis-

mus. Der von mir 1893 untersuchte Magnetit<sup>1)</sup> hatte bei seinem Maximalwerthe einen 2,356 mal grösseren specifischen Magnetismus, als der von mir untersuchte harte Stahl. Aus diesen Untersuchungen über den permanenten Magnetismus dieses Pyrrhotits, dessen Eisengehalt nach der Analyse des Hrn. Géza Nyiredy 57,58 Proc. betrug, folgt, dass sein specifischer permanenter Magnetismus schon in diesem Zustande den des Magnetits übertraf.

Eine neue Messung am 30. December ergab bei dem Pyrrhotit einen Ausschlag von 52,2 Scalentheilen, beim Magnetit 49,5. Es blieb also der permanente Magnetismus seit dem 20. December bei beiden fast ganz unverändert. Nun wurde die Magnetisirung bis zum Sättigungspunkt fortgesetzt. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

$J$	$T$	$N$	$P$	$M$	$\frac{P}{J}$	$\frac{M}{J}$
45	15	3	57,0	51,0	1,266	0,895
48	15	3	58,2	51,0	1,212	—
48	30	6	59,0	51,0	1,229	—

wo  $J$ ,  $P$ ,  $N$ ,  $P$  und  $M$  dieselbe Bedeutung haben, wie in der vorhergehenden Tabelle. In diesem Zustande, wo der Magnetit seinen grössten permanenten Magnetismus bereits erreicht hatte, und der Magnetismus des Pyrrhotits seinem Maximum nahe war, betrug

der specifische Magnetismus des Pyrrhotits	0,08741
"	0,04709
und das "Verhältniss" beider	1,8862

Es war also der specifisch permanente Magnetismus dieses bis nahe dem Sättigungspunkte magnetisirten Pyrrhotits nahe zweimal so gross, als der Magnetismus dieses bis zum Maximalwerthe magnetisirten Magnetits. Ferner folgt aus diesen Resultaten: 1. *Dass der Pyrrhotit einen ganz beträchtlichen permanenten Magnetismus annimmt, welcher den des Magnetits über treffen kann.*

2. *Dass auch bei dem Pyrrhotit, wie die Zahlen der Rubrik  $P/J$  zeigen, das Ansteigen des Magnetismus bei zunehmenden*

1) Abt, Wied. Ann. 52. p. 749. 1894. Siebenbürger Museumverein medicinische und naturwissenschaftliche Berichte XVIII. Jahrg. naturw. Fach, II. Heft, p. 133.

magnetisirenden Kräften, wie bei Eisen, Stahl, Nickel und Magnetit, *anfangs stärker, dann schwächer erfolgt, als das Ansteigen des Stromes.*

3. *Dass das Ansteigen des Magnetismus bei dem Pyrrhotit langsamer erfolgt, als beim Magnetit, und dass letzterer früher sein Maximum des Magnetismus erreicht.*

Nachdem ich mich von dem bedeutenden specifischen permanenten Magnetismus des am Járaflusse zwischen Borév und Unter-Jára vorkommenden Pyrrhotits überzeugt hatte, untersuchte ich noch Pyrrhotite aus anderen Fundorten auf ihr magnetisches Verhalten, namentlich zwei Exemplare von Oravitza und sechs Exemplare von Óradna. In letzteren Pyrrhotit sind Pyritkrystalle mitunter bis zu 1 und 2 mm<sup>3</sup> Grösse in grosser Menge eingesprengt. Die vorläufige Untersuchung ergab bei sämtlichen Exemplaren eine natürliche magnetische Polarität. Der schwächste gab in ostwestlicher Lage aus einer Entfernung von 30 cm vom Magnetometer und bei einer Scalenentfernung von 210 cm einen Ausschlag von + 2 und - 2, der stärkste von + 4, - 4 Scalentheilen.

Von diesen acht Stücken habe ich drei ausgewählt, ein unregelmässig gestaltetes etwas rundliches Exemplar von 1079,9 g aus Oravitza, und zwei viereckige Formate von 927,6 bez. 2300 g aus Óradna. Sämtliche Exemplare wurden in der oben erwähnten Spirale durch Ströme, deren Intensität bis zu 48 Amp. gesteigert wurde, bis nahe zum Sättigungspunkt magnetisirt und der permanente Magnetismus derselben wieder aus der Entfernung von 104,6 cm gemessen. Die beobachteten Maximalausschläge waren folgende:

	Pyrrhotit von Oravitza	44,0	Scalenth.	bei 15 Amp.	
Pyrrhotit (927,6 g)	„ Óradna	29,2	„	„ 48	„
„ (2300 „)	„ „	49,0	„	„ 48	„

Aus diesen Resultaten berechnet sich

der spezifische Magnetismus des Oravitzaer Pyrrhotits	zu 0,04074
der des leichteren Óradnaer	„ „ 0,03148
„ „ schwereren	„ „ 0,02130

Es erreichte also weder der spezifische Magnetismus, des Oravitzaer, noch der des Óradnaer Pyrrhotits den des Boréver Pyrrhotits, und zwar nahm der von Pyritkrystallen reichlich durchzogene Magnetkies von Óradna verhältnissmässig

den geringsten permanenten specifischen Magnetismus an; auch erreichte der Magnetkies von Oravitza viel früher, schon bei einer Stromstärke von 15 Amp., das Maximum seines permanenten Magnetismus, der aus Óradna hingegen erst bei 48 Amp.

**III. Vergleichende magnetische Messungen regelmässig geformter Pyrrhotit- und Magnetitexemplare und Bestimmungen in absoluten Maassen.**

Zur Erreichung genauer und absoluter Werthe benöthigte ich regelmässig geformte Exemplare von Magnetkies, die sich nur aus grösseren Stücken herstellen lassen. Zu diesem Zwecke begab ich mich im October 1894 mit Moriz Pálffy, Assistent des minerologisch-geologischen Institutes zu dem Fundorte am Járaflusse, wo Prof. Koch vor einem Jahre die oben erwähnten Exemplare von Magnetkies neben der Grube auf der Landstrasse aus einem Haufen dieses Minerals ausgewählt hatte. Da diese Mineralien seit jener Zeit wegen der bedeutenden Härte derselben bereits als Strassenmaterial verwendet wurden und in der Grube, welcher dieselben entnommen waren, nichts mehr von Pyrrhotit zu finden war, fanden wir nach längerem Suchen etwa 50 m höher, eine zweite ausgeräumte Pyrrhotitstelle und endlich wieder einige Meter höher in einem zweiten Stock trafen wir das Mineral im Muttergestein an, zum Theil frei an der Erdoberfläche. Die von hier genommenen Pyrrhotitstücke waren an der Oberfläche stark oxydirt und dunkel gefärbt, im Innern von Sprungflächen durchzogen.

Von diesen Stücken habe ich einige grössere Exemplare dem Steinschneider geschickt, um daraus vierseitige Prismen zu schneiden, was jedoch wegen der Sprungflächen nicht gelang. Die erhaltenen Prismen waren an ein oder zwei Stellen zusammengekittet. Ebenso geschah es bei dem Magnetkies aus Óradna. Endlich gelang es dem Steinschneider bei der grössten Vorsicht aus einem kleineren sprungfreien Járaer Pyrrhotitexemplar zwei Prismen  $P_1$ ,  $P_2$  vom quadratischen Querschnitt und ein gleich grosses und gleich geformtes Prisma  $M$ , aus einem Maroviczaer Magnetitexemplar herzustellen. Die Dimensionen, Gewichte und der Eisengehalt dieser Prismen waren:

	Länge	Seite	Gewicht	Eisengehalt
$P_1$	10,03 cm	1,40 cm	77,37 g	57,58 Proc.
$P_2$	10,31 „	1,40 „	89,37 „	57,58 „
$M$	10,04 „	1,32 „	81,20 „	67,50 „

Zur Magnetisirung dieser Prismen verwendete ich eine Spirale von 441 Windungen, 20 cm Länge und 3,2 cm innerem Durchmesser. Anfangs wurden schwache, dann allmählich stärkere Ströme durch dieselbe geleitet, bis bei allen drei Prismen das Maximum an permanentem Magnetismus erreicht war. Die schwächeren Ströme wurden von Bunsenelementen, die stärkeren von einer dynamoelectrischen Gleichstrommaschine geliefert; erstere wurden mit einem Siemens'schen Torsions-electrodynamometer, dessen Constante 0,76 Amp. betrug, letztere mit einem Hartmann'schen Ampèremeter gemessen. Die Dauer der Magnetisirung betrug bei jeder Stromintensität 30 Sec. ohne Unterbrechung des Stromes. Zur Messung der relativen magnetischen Momente wurde wieder das oben erwähnte Magnetometer benutzt, die Prismen dabei in ostwestliche Lage gebracht, die Mittelpunkte 105 cm vom Magnetometer entfernt und die Ausschläge bei einem 210 cm grossen Scalenabstand vom Spiegel beobachtet. Die erhaltenen Resultate finden sich in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher  $J$  die Stromstärke in Ampèreeinheiten,  $P_1$ ,  $P_2$  die in Scalentheilen ausgedrückten relativen permanenten magnetischen Momente der Pyrrhotitprismen,  $M$  die des Magnetitprismas bedeuten und die Zahlen der drei letzten Rubriken das Verhältniss zwischen den magnetischen Momenten und den Stromstärken ausdrücken.

$J$	$P_1$	$P_2$	$M$	$\frac{P_1}{J}$	$\frac{P_2}{J}$	$\frac{M}{J}$
0	0	0	0,5	—	—	—
1,075	0	0	1,5	—	—	1,397
1,421	0,2	0,2	1,7	0,141	0,141	1,204
2,057	0,4	0,3	2,4	0,195	0,145	1,167
2,569	0,4	0,3	3,3	0,156	0,116	1,285
3,303	0,4	0,4	4,5	0,121	0,121	1,362
4,163	0,5	0,5	5,2	0,120	0,120	1,249
5,320	0,6	0,5	5,8	0,113	0,094	1,090
6,723	0,7	0,6	6,5	0,104	0,088	0,967
8,500	1,3	1,2	7,0	0,153	0,141	0,823
13,750	2,0	2,0	7,3	0,146	0,146	0,531
17,000	2,0	2,2	7,3	0,130	0,135	0,430
30,000	2,0	2,2	7,3	—	—	—

Aus diesen Resultaten folgt: 1. dass der Magnetismus des Pyrrhotits bei zunehmender Intensität des magnetischen Feldes anfangs viel langsamer ansteigt, als der des Magnetits bis zu 6,723 Amp., wo die relativen magnetischen Momente und spezifischen Magnetismen folgende Werthe hatten:

	magn. Moment	spec. Magnetismus
von $P_1$	0,7	0,00900
„ $P_2$	0,6	0,00671
„ $M$	6,5	0,08005

Es war also der spezifische Magnetismus des Magnetits hier 8,9 mal grösser, als der von  $P_1$  und 11,9 mal grösser, als der von  $P_2$ . Von hier bis 8,9 Amp. zeigt der Magnetismus beider Pyrrhotitsäulen eine sprungweise Zunahme beinahe auf den doppelten Werth, sodass nun der spezifische Magnetismus von  $M$  nur mehr 5,13 mal grösser war, als der von  $P_1$ , und 6,43 mal grösser, als der von  $P_2$ . Auch bei 13,75 Amp. war die Zunahme bei dem Pyrrhotit grösser, als bei dem Magnetit. Beide hatten hier ihr Maximum schon erreicht. Zur besseren Veranschaulichung des Ansteigens des remanenten Magnetismus dieser Mineralien habe ich aus den Beobachtungsdaten deren magnetische Curven construirt, welche auf Taf. II rechts ersichtlich sind.

In diesem Zustande war der spezifische Magnetismus

von $P_1$	0,02585	} Mittel 0,02524.
„ $P_2$	0,02463	
„ $M$	0,08990	

Dieses Resultat ist nicht so günstig für den Pyrrhotit, als das bei den unregelmässig geformten Exemplaren erhaltene; es ist nämlich der specifisch permanente Magnetismus dieses Pyrrhotits wohl auch bedeutend, aber doch 3,56 mal kleiner, als der von diesem Magnetit.

2. Die Zahlen der drei letzten Rubriken der Tabelle geben das Verhältniss an zwischen dem relativen permanenten magnetischen Moment und der Stromstärke. Aus diesen Verhältnisszahlen ist ersichtlich, dass der permanente Magnetismus des Pyrrhotits bei schwachen Strömen stärker ansteigt, als die Intensität des Stromes; dann kehrt sich das Verhältniss um, die Zunahme der Stromintensität wird grösser, als die des Magnetismus bis zu 6,723 Amp. Zwischen 6,723 und 8,5 Amp.



findet wieder eine Umkehrung dieses Verhältnisses statt, um dann bis zum Sättigungspunkt wieder abzunehmen.

Ausser diesen zwei Pyrrhotitprismen von Unter Jára habe ich in ganz gleicher Weise noch ein drittes aus dem von Sprungflächen durchzogenen Járaer Pyrrhotit verfertigtes, an einer Stelle zusammengekittetes Prisma mit quadratischem Querschnitt auf sein magnetisches Verhalten untersucht und mit einem Prisma von gleicher Form und Grösse aus ganz reinem Magnetit (68,2 Proc. Eisen) von Moravitz verglichen. Die Dimensionen, Gewichte und specifischen Gewichte dieser Prismen waren:

	Länge	Seite	Gewicht	Spec. Gew.
Pyrrhotitprisma	9,996 cm	1,432 cm	96,28 g	4,490
Magnetitprisma	9,948 „	1,400 „	78,60 „	4,698

Die auf den permanenten Magnetismus dieser Prismen bezüglichen beobachteten Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher  $J$  wieder die Stromstärke in Ampère, die Zahlen der Rubriken  $P$  und  $M_1$  die in Scalentheilen ausgedrückten relativen permanenten magnetischen Momente des Pyrrhotits und des Magnetits bedeuten. Die Dauer der Magnetisirung betrug stets 30 Sec.

$J$	$P$	$M_1$	$J$	$P$	$M_1$
0,0	0,0	0,0	13,5	2,6	8,2
4,5	1,7	5,5	15,5	2,8	8,9
7,0	1,8	5,7	17,5	3,2	9,7
8,0	1,8	5,9	22,0	3,3	10,3
12,0	2,4	7,3	26,5	3,5	10,9

Pyrrhotit und Magnetit hatten bei 26,5 Amp. die höchsten Werthe an permanentem Magnetismus erreicht, da auch bei Anwendung einer Magnetisirungsspirale aus dickem Kupferdraht von 454 Windungen und einer Stromstärke von 39 Amp. die Ausschläge nicht grösser waren, als bei 26,5 Amp.

Nach diesen ist

der specifische Magnetismus von  $P$  0,04452

„ „ „ „  $M_1$  0,11321

und

$$\frac{M_1}{P} = 2,543.$$

Vergleicht man diese Resultate mit den für die Prismen  $P_1$ ,  $P_2$  und  $M$  erhaltenen, so ergibt sich, dass

$$\frac{P}{P_1} = \frac{0,04452}{0,02585} = 1,718, \quad \frac{M}{P} = 2,019 \quad \text{und} \quad \frac{M_1}{M} = 1,259.$$

Es war also der spezifische Magnetismus des zusammenge kitteten Magnetkiesprismas ( $P$ ) 1,7 mal grösser, als der spezifische Magnetismus des von demselben Fundort hergestellten Prismas ( $P_1$ ), und nur zweimal kleiner, als der des reinen Magnetits, dessen freie Oberfläche und Schnittfläche dem Stahl sehr ähnlich ist.

#### IV. Verhalten des Pyrrhotits beim Entmagnetisiren.

Das abweichende magnetische Verhalten des Pyrrhotits von dem des Magnetits wird noch auffälliger beim Entmagnetisiren desselben. Zu diesen Versuchen und Messungen wurde dieselbe Spirale und dasselbe Magnetometer, wie beim Magnetisiren, verwendet; auch jetzt wurden anfangs schwächere, dann stärkere Ströme von entgegengesetzter Richtung durch die Spirale geleitet und die Intensität der schwächeren mit dem erwähnten Electrodynamometer, die der stärkeren mit dem Ampèremeter gemessen. Auch die Entfernung der Prismen vom Magnetometer war wieder 105 cm, und der Scalenabstand vom Spiegel 210 cm, wie bei den Magnetisirungsversuchen. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher  $-J$  die Stromstärke in Ampère,  $P_1$  das permanente magnetische Moment des einen Pyrrhotitprismas,  $M$  das des Magnetits bedeutet.

$-J$	$P_1$	$M$	$-J$	$P_1$	$M$
1,075	+ 2,0	+ 3,0	3,644	+ 1,2	- 4,0
1,816	+ 1,7	+ 2,1	4,162	+ 1,2	- 5,0
1,520	+ 1,7	+ 1,5	6,127	+ 0,3	- 6,5
1,699	+ 1,5	+ 0,8	6,582	0,0	- 6,7
1,860	+ 1,5	+ 0,1	8,000	0,0	- 6,7
2,215	+ 1,4	- 1,0	9,700	- 0,4	- 6,8
2,403	+ 1,4	- 1,5	13,200	- 0,8	- 6,8
2,740	+ 1,4	- 2,6	17,400	- 1,2	- 7,0
3,040	+ 1,3	- 3,1	19,700	- 2,0	- 7,0
3,398	+ 1,2	- 3,8	24,400	- 2,0	- 7,0

Aus diesen Resultaten ist das abweichende magnetische Verhalten des Pyrrhotits von dem des Magnetits noch mehr ersichtlich.

1. Ebenso langsam, wie das Ansteigen des Magnetismus des Pyrrhotits, erfolgt verhältnissmässig das Verschwinden

desselben bei Anwendung entgegengesetzt wirkender Kräfte. Der Magnetit nimmt den Magnetismus leichter an, verliert denselben aber auch leichter und hatte schon bei  $-1,8$  Amp. seine magnetische Polarität verloren, während der Magnetismus des Pyrrhotits nur langsam abnahm und letzterer nach seiner Entmagnetisierungscurve (Taf. II links) bei  $-7,2$  Amp. seine Polarität verlor und erst bei  $-19,7$  Amp. wieder sein Maximum ( $-2,0$ ) erreichte, der Magnetit hingegen schon bei etwas über  $-13,2$  Amp.

2. Sowie bei Stahl, Nickel und Magnetit ist auch bei dem Pyrrhotit zur Entmagnetisirung eine geringere Kraft nöthig, als zum Magnetisiren.

3. Das magnetische Verhalten des Pyrrhotits ist dem des harten Stahls ähnlich, sowie diesem entspricht auch dem Pyrrhotit eine bedeutende Coercitivkraft.

#### V. Magnetisches Moment des Pyrrhotits in absoluten Maassen.

Zu diesen Bestimmungen wählte ich das Pyrrhotitprisma  $P_1$  und das Magnetitprisma  $M$ , beobachtete deren Schwingungsdauer mit Scala und Fernrohr, brachte dieselben in die erste Hauptlage nach Gauss und beobachtete an einem Spiegel-magnetometer die je vier Ausschläge aus den Entfernungen  $r$  und  $r_1$ . Die Trägheitsmomente der Prismen wurden aus den Dimensionen und Gewichten berechnet. Die erhaltenen Resultate nach Anbringng der nöthigen Correctionen waren folgende:

	Pyrrhotit			Magnetit		
Schwingungsdauer	9,76 Sec.			16,41 Sec.		
Ausschlag bei $r = 44,95\text{cm}$	30,0	30,0	Mittel	90,0	90,0	Mittel
	30,0	30,0	30,0 Scth.	88,0	90,0	89,5 Scth.
„ „ $r_1 = 65,95$ „	10,5	11,0	Mittel	32,5	32,5	Mittel
	11,0	11,5	11,0 Scth.	32,0	32,0	32,25 Scth.
Magnetisches Moment	93,868 $\text{C}^{5/2} \text{G}^{1/2} \text{S}^{-1}$			365,433 $\text{C}^{5/2} \text{G}^{1/2} \text{S}^{-1}$		

Aus diesen Werthen und den Gewichten der Prismen findet man den specifischen Magnetismus dieses Magnetits 4,50, den des Pyrrhotits 1,21 und das Verhältniss beider 3,7, welche Zahl der aus den relativen Werthen enthaltenen (3,66) sehr nahe kommt.

Zum Schlusse führe ich noch den Eisengehalt der von mir untersuchten Pyrrhotite und Magnetite an nach den Analysen des Hrn. Géza Nyiredy:

Magnetit ganz rein	68,20 Proc.
"      rein	67,50 "
Pyrrhotit von Alsó Jára	57,58 "
"      Oradna	57,25 "
"      Oravitza	55,80 "

Zugleich drücke ich auch hier Hrn. Koch und Themak, sowie der Bergleitung zu Óradna für die gütige Beschaffung des Beobachtungsmaterials, ferner den Hrn. Nyiredy für die chemischen Analysen und ganz besonders dem Directions-ausschuss des Siebenbürger Museumvereins für die materielle Unterstützung meinen Dank aus.

## 11. *Longitudinales Licht; von G. Jaumann.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. in Wien. Math.-naturw. Klasse Bd. 104. Abth. IIa, Juli 1895; vom Verf. für die *Annalen* bearbeitet.)

Die folgende theoretische Abhandlung zerfällt in zwei Theile: im I., II. und V. Capitel werden Ergebnisse über die Natur des Lichtes in verdünnter Luft und der Kathodenstrahlen mitgetheilt, welche durch Zusammenstellung von Experimenten von Elster und Geitel, Lenard, dem Verfasser u. A. folgen; im III. und IV. Capitel wird eine *Theorie der electrischen Erscheinungen in verdünnter Luft* begründet, welche die Kathodenstrahlen und verwandte Erscheinungen völlig verständlich macht.

### I. Bestimmung der Schwingungsrichtung electrischer Strahlen.

1. *Einleitung.* In einer früheren Arbeit <sup>1)</sup> (1888) wurde folgendes Entladungsgesetz aufgestellt:

Schwingungen der electrischen Kraft, welche unmittelbar an einer Electrode und in der Normalrichtung derselben stattfinden (l. c. p. 793 und p. 802) haben einen specifischen günstigen Einfluss auf die Entladung, doch müssen sie, um merklich zu wirken, desto grössere Amplitude haben, je grösser ihre Schwingungsdauer ist. <sup>2)</sup>

Nach dem gegenwärtigen Stand unserer experimentellen

1) Jaumann, Wien. Akad. 97. p. 765.

2) Von dieser specifischen Wirkung electrischer Schwingungen ist die Hertz'sche Wirkung ultravioletten Lichtes (1887) ein specieller Fall. Der Umstand, dass die Schwingungsdauer der Schwingungen, mit welchen ich experimentirte, 10<sup>6</sup>mal grösser war und also auch die *Amplitude* 10<sup>6</sup>mal grösser sein musste als die des ultravioletten Lichtes, machte es ungleich schwerer zu erkennen, dass auch diese langsamen Schwingungen eine *specifische* entladende Wirkung besitzen. Doch konnten entscheidende Experimente angeführt werden (l. c. p. 785, 788 etc.), welche zeigen, dass diese grossen und langsamen Schwingungen nicht etwa nur durch Erhöhung der electrischen Kraft des Feldes wirken. In erster Annäherung ist das *Product aus Amplitude und Schwingungszahl* (oder was dasselbe ist: die maximale Aenderungsgeschwindigkeit der electrischen Kraft während der Schwingung) ein Maass ihrer entladenden Wirkung.

Mittel kann man diese entladende Wirkung ausser durch Licht noch durch electricische Strahlen, welche auf die Electrode auf-fallen oder durch electricische Drahtwellen, welche der Electrode zugeleitet werden, ausüben.<sup>1)</sup> Die Wirkung zeigt in allen diesen Fällen einen deutlichen *Artunterschied*<sup>2)</sup>. (Vgl. hierüber l. c. Cap. 11 p. 785).

Die Kraftschwankungen haben eine desto stärkere ent-ladende Wirkung, je grösser die statische electricische Kraft des Feldes in unmittelbarer Nähe der Electrode ist. Ungefähr das *Product* dieser beiden Entladungsfactoren bestimmt cet. par. Eintritt und Stromstärke der Entladung.<sup>3)</sup>

2. *Methode.* Obiges Entladungsgesetz liefert ein Mittel, electricische Strahlen zu untersuchen. Diese Methode hat sich, wie zunächst gezeigt werden soll, für die von der Maxwell'schen Theorie beherrschten Fälle bewährt und soll nun auf weitergehende Erscheinungen angewendet werden.

Das hier zu Grunde liegende Entladungsgesetz ist unab-hängig von dem Erscheinungsgebiet aufgestellt worden, auf welches es hier bezogen werden soll. Experimente mit elec-trischen Strahlen oder photoelectriche Experimente haben bisher durchaus nichts Neues dazu beigetragen. Auch theo-retische Vermuthungen von dieser Richtung haben die Auf-stellung dieses Gesetzes nicht beeinflusst. Man erkennt aus der ganzen Ausdrucksweise und dem Datum der citirten Ar-beit, dass dieselbe noch in die Vor-Hertz'sche Periode fällt.

3. *Beschränkung der Methode.* Da fast ausschliesslich die

1) Man kann meine Versuche als eine Nachahmung des Hertz'schen Lichtexperimentes mit electricischen Drahtwellen auffassen, sie sind jedoch nicht so zu Stande gekommen, sondern durch ursprüngliche Beobachtung. Damals (1888) kam das Nachahmen von Lichtversuchen mit langsamen electricischen Schwingungen noch nicht vor, weil die electricischen *Strahlen* noch unentdeckt waren. Auch hätte die Unwirksamkeit des gewöhnlichen Lichtes (welche ein bis jetzt noch nicht studirter Einfluss der Periode der entladenden Schwingungen ist) ein Hindernis gegen die Vermuthung gebildet, dass electricische Schwingungen noch grösserer Schwingungsdauer wieder wirksam sein würden, wie es dennoch der Fall ist.

2) Hierauf muss besonders aufmerksam gemacht werden, weil irr-thümlicherweise vorausgesetzt worden ist (Elster u. Geitel, Wied. Ann. 55. p. 699. 1895), dass meine Erklärung der Hertz'schen Lichtwirkung auf den Artunterschied derselben keine Rücksicht nehme.

3) l. c. p. 793, 808; Wied. Ann. 55. p. 661. 1895.

in unmittelbarer Nähe der Electrodenfläche stattfindenden electrischen Schwingungen auf die Entladung Einfluss haben, so lässt sich ein *freier* Strahl mit Hülfe von Entladungsexperimenten schwerlich untersuchen, sondern nur ein von einem Leiter, Halbleiter oder Electrolyten reflectirter Strahl, und zwar nur in seinem Reflexionspunkte. Es sind jedoch ausser den Hertz'schen Strahlen auch Lichtstrahlen und Strahlen anderer Natur (Kathodenstrahlen) der Untersuchung zugänglich.

Ferner untersucht man den Strahl nicht unter normalen Umständen, sondern in Gegenwart der Entladung oder doch der grossen statischen Kraft des Entladungsfeldes. Der Strahl superponirt sich nicht einfach über das Entladungsfeld, sondern veranlasst die Entladung, und kann also ebensogut auch selbst eine *Modification* erleiden.

4. *Prüfung der Methode an Hertz'schen Strahlen.* Nach dem Entladungsgesetze hat nur diejenige Componente Einfluss auf die Entladung, welche in die Electrodennormale fällt. *Eine zur Electrodenfläche parallele Schwingung hat durchaus keinen Einfluss.*<sup>1)</sup> Dies gibt ein Mittel, die Richtung der electrischen Schwingungen eines Strahles experimentell zu bestimmen.

Faraday, Hertz<sup>2)</sup>, Naccari<sup>3)</sup> u. A. beschreiben Experimente, welche ich als Hervorrufung einer Entladung durch den von einem nebenstehenden Entlader ausgehenden Hertz'schen Strahl anspreche. Doch beschreiben sie dieses Experiment als richtungslos. Es muss aber der Strahl nach dem Entladungsgesetze ein Maximum der Wirkung zeigen, wenn seine electrischen Schwingungen auf der Electrodenfläche senkrecht stehen und keine Wirkung, wenn sie ihr parallel sind.

Hr. J. Wanka<sup>4)</sup> machte dieses Experiment (verschiedene

1) Die Hrn. Elster u. Geitel haben trotz ihrer Messungen am polarisirten Licht diesen Satz noch jetzt *nicht* angenommen. Sie sagen (Berl. Akad. p. 213. 1895, Wied. Ann. 55. p. 692. 1895): „Ein in der Einfallsebene schwingender Lichtstrahl erregt einen im Verhältniss  $A:B$  stärkeren photoelectrischen Strom als ein Strahl gleicher Helligkeit, der parallel der Kathodenfläche schwingt.“ Das Verhältniss  $B:A$  kann bis 1:3 steigen.

2) Hertz, Ges. Werke 2. p. 288. Anm. 8. 1891.

3) Naccari, Wied. Beibl. 13. p. 421. 1889.

4) Wanka, Mitth. d. deutschen math. Gesellsch. in Prag, 1892. Es ist leicht zu ersehen, dass diese Arbeit unter dem Einflusse eines von mir vorgeschriebenen Ideenganges ausgeführt wurde.

Orientirung des Excitators) mit dem vollen vorausgesagten Erfolge und zwar nicht an einer convectiven Entladung, wo es ganz leicht ist, sondern an einer Funkenentladung, wo es grosse Zartheit erfordert.

Die Richtung der electrischen Schwingungen eines Strahles lässt sich also in verlässlicher Weise durch Entladungsexperimente bestimmen.

5. *Nachweis zur electrischen Natur des Lichtes.* Es lässt sich auf Grund des Entladungsgesetzes, d. i. der experimentell studirten Wirkung *electrischer* Schwingungen, das Hertz'sche Lichtexperiment als ein qualitativer Beweis der electrischen Natur des Lichtes hinstellen, vorausgesetzt, dass die Schwingungen keines *anderen* Vectors, als der electrischen Kraft Einfluss auf die Entladung haben. Zu einer anderen Voraussetzung fehlt jeder Anlass.

Nach Hertz begünstigt nun das Licht die Entladung, also ist einer der schwingenden Lichtvectoren electriche Kraft.<sup>1)</sup>

6. *Bestätigung des Entladungsgesetzes auf photoelectricchem Gebiet.* Ueber die Richtung der electrischen Schwingungen eines polarisirten Lichtstrahles ist man durch die Theorie unterrichtet. Auf Grund meines Entladungsgesetzes wurde 1892 vorausgesagt<sup>2)</sup>, dass ein polarisirter Lichtstrahl nur dann entladende Wirkung haben kann, wenn seine electrischen Schwin-

1) Die Erklärung der Hertz'schen Lichtwirkung als einen Specialfall meines Entladungsgesetzes wurde 1892 publicirt. Von früheren Erklärungen derselben Wirkung zeichnen sich die von E. Wiedemann (1888) und von Elster u. Geitel (1891) dadurch aus, dass sie nur electriche Zwischenwirkungen annehmen. Sie gehen jedoch von der Hypothese einer *Resonanz* der Moleküle der Kathode auf die Schwingungen des ultravioletten Lichtes aus (während in meiner Erklärung die Lichtschwingungen eine specifische Wirkung neuer Natur, welche aber experimentell nachgewiesen ist, haben) und widersprechen auch in den Folgerungen meiner Erklärung, denn die „Moleküle“ können doch nicht ebenso wohl auf ultraviolettes Licht als auf 10<sup>6</sup>mal langsamere Schwingungen abgestimmt sein. Wesentlich ist es ferner, dass aus diesen früheren Erklärungen kein bestimmter Schluss auf die Wirkung *polarisirten* Lichtes gezogen wurde. Vgl. hierüber w. u. Abschn. 33 Anm. 2. Die Angabe der Hrn. Elster u. Geitel (Wied. Ann. 55. p. 697 u. 699. 1895), dass meine Erklärung der Hertz'schen Lichtwirkung diesen früheren Erklärungen ähnlich und darum nicht ganz neu sei, ist also vollkommen unbegründet.

2) Vgl. hierüber auch Jaumann, Wied. Ann. 55. p. 658. 1895.



gungen eine Componente in der Einfallsebene haben. Das zugehörige Experiment, welches Hertz (1888)<sup>1)</sup> und Wanka (1892 l. c.), ersterer ohne bestimmte theoretische Gesichtspunkte, vergeblich durchzuführen versucht hatte, gelang auch mir nicht, der Schwierigkeit wegen, kräftiges, parallelstrahliges polarisirtes ultraviolette Licht zu erhalten.

Diese Schwierigkeit wurde in der schönsten Weise durch die Hrn. Elster und Geitel<sup>2)</sup> gehoben, welche gefunden hatten, dass Alkalimetallectroden für gewöhnliches Licht empfindlich sind und einen Spiegel von Kaliumnatriumlegirung als Electrode verwendeten. Ihr Experiment (1894) hatte *fast ganz genau* den (1892) vorausgesagten Erfolg. Ein unter dem Einfallswinkel von  $70^\circ$  einfallender Strahl hat fast ganz genau keine entladende Wirkung, wenn seine electricen Schwingungen senkrecht zur Einfallsebene liegen.

Durch eine präzise Voraussage, wie diese, erhält mein Entladungsgesetz einen grossen Anspruch auf Vertrauen. Im Folgenden soll dasselbe verwendet werden:

1. Zur Bestimmung der Richtung der electricen Schwingungen der Kathodenstrahlen, unter Zugrundelegung älterer Experimente von Lenard und mir (Cap. II).

2. Zur Bestimmung der Richtung der electricen Schwingungen des Lichtes in verdünnter Luft unter Zugrundelegung der Messungen von Elster und Geitel (Cap. V).

7. *Einfaches Zutreffen des Entladungsgesetzes.* Das ganze mit der Entladung zusammenhängende Erscheinungsgebiet ist in wesentlichen Punkten der Aufklärung bedürftig. Ein voller Einblick in den Ablauf des Entladungsvorganges ist mit dem Entladungsgesetz durchaus nicht gegeben.

Um so bemerkenswerther ist es, dass sich dieses Gesetz so ganz glatt und einfach auf die entfernt liegenden optischen Erscheinungen anwenden lässt. Diese Erleichterung, dieses Wegfallen von Bedenken ohne weiteres Zuthun bildet ein Zeichen, dass die vorliegenden Untersuchungen eine gute Richtung haben.

1) Hertz, Ges. Werke 2. p. 289 Anm. 10.

2) Elster u. Geitel, Berl. Akad. 6 u. Wied. Ann. 52. p. 440. 1894.

Die Excitation der Entladung durch Kraftschwankungen ist die einfachste aller Entladungserscheinungen, die erste Abstraction aus denselben und ein Einsatzzpunkt für die Theorie.

## II. Natur der Kathodenstrahlen.

8. *Ueber das Auftreten von Interferenzflächen in dem blauen Kathodenlicht.* Unter diesem Titel habe ich 1892 eine Abhandlung veröffentlicht, welche zu dem Folgenden Beziehung hat, und deren wesentlichste Abschnitte ich mir hier anführungsweise mitzutheilen erlaube, weil dieselbe an sehr unzugänglichem Orte publicirt ist.

(Aus den Mittheilungen der deutschen mathematischen Gesellschaft in Prag, 1892 — referirt in Wied. Beibl. 17).

„Die Kathodenstrahlen nehmen an der Entladung nach Hertz gar keinen Antheil, sie ähneln eher Lichtstrahlen, welche die Kathode aussendet, freilich Lichtstrahlen von besonderen Eigenschaften. E. Wiedemann hält dieselben für gewöhnliches *ultraviolettes* Licht. Dies würde zwar ihre hohe Absorbirbarkeit erklären, nicht aber die eigenthümlichen Deflexionserscheinungen und es bliebe unverständlich, wieso die Kathode *parallelstrahliges* ultraviolettes Licht aussenden kann. Viel näher liegt es, die Kathodenstrahlen für *longitudinale* electrische Wellen, also vielleicht für longitudinales Licht anzusehen. Solche Wellen müssen thatsächlich bei den heftigen Potentialschwankungen, welche die Electroden erfahren, von denselben ausgesendet werden.<sup>1)</sup> Die hohe Absorbirbarkeit dieser Strahlen müsste wohl eine spezifische Eigenschaft dieser Strahlen sein, wegen welcher auch das natürliche Licht keine longitudinalen Componenten besitzt. Vielleicht neigt auch Hertz zu dieser Auffassung, da er die magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen mit der magnetischen Drehung der Polarisationssebene des Lichtes vergleicht.<sup>2)</sup> Hierüber müssen Inter-

1) Diese richtige Bemerkung machte ich in noch unvollkommener Kenntniss der Maxwell'schen Theorie. Jetzt weiss ich, dass diese Theorie nicht völlig zutreffend sein kann, weil sie dieser Bemerkung widerspricht.

2) Wie man sieht, bin ich der Erste und, soviel ich weiss, der Einzige, welcher (1892) Gründe hatte, die Kathodenstrahlen für longitudinale electrische Strahlen zu erklären. Es freut mich, dass ich schon

ferenzexperimente Aufschluss geben. Im Folgenden sind einige Experimente zu dieser Sache mitgetheilt, welche aber nicht Interferenzversuche der Optik nachahmen, sondern sich der Eigenart der Kathodenstrahlen vorläufig fügen. Eine Periodicität der Kathodenstrahlen konnte nicht nachgewiesen werden, wohl aber der grosse Einfluss, welche die *Cohärenz* und *Gleichphasigkeit* derselben bei ihrer Interferenz ausüben. Vielleicht, dass die Wellenlänge dieser Strahlen eine sehr grosse ist.“

„Als ich das erstemal dazu kam, mir die Entladung in einem sogenannten electrischen Ei, also zwischen kugelförmigen Electroden in verdünnter Luft genauer anzusehen, bemerkte ich in dem einspringenden Winkel, in welchem die negative Kugel in ihren Stiel übergeht, eine viel heller als die blaue Schicht leuchtende Kegelfläche, welche den Stiel manchettenartig umgiebt und den einspringenden Winkel halbirt. Dieselbe entsteht durch das Zusammentreffen der blauen Schichten, welche von der Kugel und dem Stiel ausgehen. Auffallend ist es jedoch, dass dieses Zusammentreffen und die dadurch bewirkte grössere Helligkeit sich auf einen scharf flächenförmigen Ort von mittlerer Lage beschränkt. Stellt man einer plattenförmigen negativen Electrode eine zweite cylindrische von paralleler Axe gegenüber, so erhält man eine scharfe parabolische Interferenzfläche. Die Interferenzfläche zwischen zwei gegeneinander geneigten plattenförmigen Kathoden ist eben und halbirt ihren Winkel. Bei complicirter gestalteten Kathoden bemerkt man innerhalb des blauen Kathodenlichtes diese Interferenzflächen überall an allen eingeeengten Stellen. Diese Flächen ragen ihrer grösseren Helligkeit wegen etwas über die blauen Schichten hinaus. Die Stellung der positiven

damals nicht verfehlt habe, mitzutheilen, dass ich diese Idee bei dem Lesen der Hertz'schen Arbeit (Wied. Ann. 19. p. 782. 1883) fasste. Hertz hat über seine Meinung von den Kathodenstrahlen niemals etwas publicirt. Dennoch hat es sich in jüngster Zeit bestätigt, dass er die Kathodenstrahlen für die longitudinalen electrischen Wellen (der Helmholtz'schen Theorie?) hielt. Es geht dies hervor: 1. aus einem in den Ges. Werken von Hertz (1. p. XXV. 1895) veröffentlichten, vom Jahre 1883 datirten Brief von Helmholtz an Hertz. 2. Aus einer Stelle eines nicht zur Veröffentlichung bestimmten Manuscriptes einer Vorlesung, welche Hertz i. J. 1884 in Kiel hielt und welches sich im Besitze von Frau Prof. Hertz befindet.

Electrode ist bei diesen Versuchen fast gleichgiltig. Diese Interferenzflächen werden durch magnetische Kräfte sehr stark abgelenkt, und zwar wie Kathodenstrahlen, welche längs derselben von der Kathode ausgehen. Die Kathodenstrahlen, welche normal von den beiden Kathodenoberflächen ausgehen, biegen demnach bei ihrem Zusammentreffen in der Interferenzfläche an einander um und verlaufen in dieser Fläche.“

„Zum genaueren Studium der Erscheinung wurden als Kathode zwei längliche, parallele Platten von 1 cm Distanz verwendet, deren Enden in derselben Entfernung und senkrecht zu den negativen Platten die positive Platte gegenübergestellt wurde. Die beiden negativen Platten bedecken sich innen ebensowohl mit dem blauen Kathodenlichte als aussen, doch sind die inneren Lichtschichten weitaus schmaler, heller und den Electroden näher. Dies mag von der Deflexion der Kathodenstrahlen durch die zweite Kathodenplatte herrühren, welche vielleicht ebenso wie die magnetische Deflexion bei höherem Druck ausgiebiger ist. Bei Herabsetzung des Druckes rücken diese blauen Schichten gegeneinander und verschmelzen dann unter Bildung einer scharfen ebenen Interferenzfläche, welche schliesslich allein übrig bleibt und den sonst dunklen Raum zwischen beiden Platten genau halbt.“ — „Die Kathodenstrahlen verlaufen in dieser Interferenzebene den Kathoden parallel, treten aber nach allen Richtungen zwischen ihnen hervor.“

„Von dem negativen Pol einer Influenzmaschine wurden nach Vorschaltung einer Funkenstrecke zwei *Drahtleitungen* zu den Kathodenplatten geführt. So erhält man auch dann noch, wenn diese Drahtleitungen viele Meter lang sind, die Interferenzfläche völlig scharf, aber nur dann, wenn diese Drahtleitungen *in jeder Beziehung vollkommen gleich sind*. Bei ganz geringen Differenzen, z. B. Längenunterschieden von 10 cm, verbreitert sich die Fläche ganz bedeutend. Bei grösseren Unterschieden der Zuleitungen erfüllt sich der ganze Zwischenraum zwischen den Platten mit Licht, welches sich endlich hart an jener Platte, welche die kürzere Leitung hat, zu einer hellen Schicht sammelt. Die electrischen Wellen, welche durch die vorgeschaltete Funkenstrecke angeregt werden und in den Zuleitungen heranfliessen, müssen also mit *genau gleichen Phasen*

in den beiden Kathoden eintreffen, damit die Kathodenstrahlen die Interferenzfläche bilden. Verbindet man die beiden Kathodenplatten durch eine längere Drahtschlinge und führt man die negative Leitung der Maschine dieser Drahtschlinge durch einen Schleifcontact zu, so kann man die grosse Empfindlichkeit der Interferenzfläche für eine Verschiebung des Contactes aus der Mitte der Schlinge deutlich machen. Soll nach dieser Empfindlichkeit auf die Länge jener Wellen in den Drähten, welche die Kathodenstrahlen erzeugen, geschlossen werden, so wird man die Wellenlängen wohl auf 0,5—1 m schätzen dürfen. Ich habe längs der Drahtschlinge nach anderen Punkten gesucht, welche von der Mitte um ganze Wellenlängen abliegen und also ebensogut wie die Mitte sich zur Zuführung der Wellen eignen, um die Interferenzfläche auftreten zu lassen, habe aber keine solchen Punkte gefunden, offenbar deshalb, weil es Wellen von sehr verschiedener Länge sind, welche die Kathodenstrahlen erzeugen.“

Die verbreiterte Interferenzfläche bei geringer Verschiebung des Contactes aus der Mitte der Schlinge entspricht ungefähr einem Spectrum von Interferenzflächen, welche Kathodenstrahlen verschiedener Schwingungsdauer angehören.

9. Kathodenstrahlen in der Symmetrieaxe. Es sollen zunächst die Gründe angeführt werden, welche sich sogleich darbieten, um die Kathodenstrahlen für longitudinale electrische Wellen zu halten.

Hierfür spricht vor allem das kräftige Auftreten der Kathodenstrahlen in der Symmetrieaxe des Entladungsraumes. Ihre Intensität ist dort am grössten und nimmt nach aussen ab. Sie sind also schon aus Symmetriegründen (zum mindesten in der Axe, d. i. wesentlich) *longitudinal* oder *scalar*. Letzteres ist ausgeschlossen, da sie längst für *electrische* Wellen erkannt sind (E. Wiedemann, Hertz).<sup>1)</sup> Nach ihrem Umfange zu

1) Nächst den Anschauungen von Hertz stehen jene von E. Wiedemann den *meinigen* am nächsten. Inwiefern die letzteren entwickelter sind oder zurückbleiben, wird sich ja leicht erkennen lassen. E. Wiedemann war meines Wissens der erste, welcher die Kathodenstrahlen mit Licht verglich. Ferner suchte auch er (1884) nach den longitudinalen electrischen Wellen und hielt die *positive geschichtete Entladung* für eine longitudinale electrische Welle (vgl. G. Wiedemann, Electricität 4.

kann allerdings eine unwesentliche radiale oder tangential Transversalität hinzutreten.

Ich kann nur so verstehen, dass E. Wiedemann bestimmt und Helmholtz (in dem citirten Brief) allenfalls den Kathodenstrahlen Transversalität zusprechen, wenn man sich dieselben nach Art des natürlichen Lichtes als eine Erscheinung von unregelmässiger und wechselnder Transversalität vorstellt, halte dies aber weder für ausreichend, noch empfehlenswerth.

10. *Nothwendiges Vorhandensein longitudinaler electrischer Wellen.* Es ist eine ganz spezifische Eigenschaft der Maxwell-Hertz'schen Gleichungen, dass sie longitudinale Wellen nicht zulassen. Fast jede beliebige Aenderung derselben lässt longitudinale Wellen als möglich erscheinen.

Nun verhält sich vornehmlich verdünnte Luft in electrischer Beziehung so eigenthümlich, dass man unmöglich die Maxwell'schen Gleichungen für ausreichend halten kann. Die blosse Thatsache der Entladung widerspricht ihnen schon.

Mit der Ungültigkeit dieser Gleichungen ist aber die Möglichkeit longitudinaler Wellen nahegerückt, und dieselben werden wirklich eintreten, wenn die nöthigen Grenzbedingungen vorhanden sind.

Diese nöthige Anregung liefern aber die Schwankungen der electrischen Kraft an der Electrodenoberfläche, welche durch die zufließenden elektrischen Drahtwellen bewirkt werden. Thatsächlich werden die Kathodenstrahlen bei Vorschaltung einer kleinen Funkenstrecke (stärker zufließenden Drahtwellen) viel lebhafter.

11. *Schwingungsdauer der Kathodenstrahlen.* Die angeführten Experimente über das Verhalten der Interferenzfläche bei Verschiebung des Schleifcontactes lassen die *Größenordnung der Schwingungsdauer* der Kathodenstrahlen deutlich erkennen. Die anregenden Drahtwellen haben eine Wellenlänge von der Größenordnung 1 m, also eine Schwingungsdauer von  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  Sec. Dies ist also gewiss die Schwingungsdauer der

p. 598.) In neuester Zeit (Zeitschr. f. Electrochemie 8. 1895) verliess er endgültig die Annahme der Transversalität der Kathodenstrahlen und erklärt dieselben gleichzeitig für eine Wirbelbewegung des Aethers; ich hoffe immerhin, dass damit eine Basis für die Vereinigung unserer Ansichten gegeben ist.

Kathodenstrahlen. Mit dieser experimentellen Angabe stehe ich in stärkstem Widerspruch zu den Vermuthungen aller anderen Autoren.

E. Wiedemann hält dieselben für ultraviolettes Licht, schreibt ihnen also eine Schwingungsdauer von  $10^{-15}$  bis  $10^{-16}$  Sec. zu. Dann müssten die anregenden Drahtwellen Wellenlängen haben, welche jenen des ultravioletten Lichtes gleich sind, was mit meinem Experiment ganz unverträglich ist. Lenard schreibt den Kathodenstrahlen gar Wellenlängen von der Grössenordnung der „Molecüldurchmesser“ zu. Sie sollen an den „Molecülen“ diffundiren.

Nun fällt aber mit der ultravioletten Natur der Kathodenstrahlen auch ihre Transversalität. Denn wären sie transversal, aber nicht ultraviolett, so wären sie gewöhnliches Licht oder Hertz'sche Strahlen. Das können sie aber nicht sein, weil sie ganz andere Eigenschaften haben.

Der Nachweis, dass die Kathodenstrahlen die Schwingungsdauer gewöhnlicher Drahtwellen haben, ist also ein weiterer Beweis für ihre longitudinale Natur.

12. *Experimenteller Nachweis der Longitudinalität der Kathodenstrahlen.* Dieser Nachweis ist nach der im 1. Capitel angegebenen Methode auf das Studium der entladenden Wirkung der Kathodenstrahlen zu gründen.

Hierüber sind von Lenard<sup>1)</sup> Experimente angestellt worden, welche immerhin für diesen Nachweis hinreichen, wenn sie auch bisher lange nicht genügend variirt sind.

Die Kathodenstrahlen haben nach Lenard lebhaft entladende Wirkung, also sind sie (nach Abschnitt 5, Capitel I) electrische Wellen grosser Amplitude.

Die Kathodenstrahlen haben ferner dann lebhaft entladende Wirkung, wenn ihre Richtung senkrecht steht auf der Electrodenfläche. Also fällt (nach Abschnitt 4, Cap. I) die Richtung ihrer electrischen Schwingungen in ihre Fortpflanzungsrichtung. Sie sind Strahlen von grosser longitudinaler Componente, also aus Symmetriegründen im wesentlichen rein longitudinale electrische Strahlen.

1) Lenard, Wied. Ann. 51. p. 207 ff. 1894.



### III. Theorie der electrischen Erscheinungen in verdünnten Gasen.

13. *Veränderung der verdünnten Luft durch electrische Wirkungen.* Die auffallendste Eigenthümlichkeit der verdünnten Luft besteht darin, dass sie schon durch kleine Wirkungen (kleine Energieänderungen) grosse Eigenschaftsänderungen (z. B. Temperatur-, Volumänderungen etc.) erfährt. Es rührt dies von der sehr kleinen Capacität ihrer Volumeinheit für die Wärme und für andere Energien her.

Es ist nun zu vermuthen, dass aus gleichem Grunde auch electrische Vorgänge eine starke Zustandsänderung der verdünnten Luft herbeiführen. Die electrische Entladung hängt augenscheinlich mit starken Eigenschaftsänderungen des Mediums zusammen, ja vielleicht von vorausgehenden Eigenschaftsänderungen desselben ab, welche nicht ausschliesslich auf Temperaturänderungen zurückgeführt werden können.

*Ueber die Natur des Zustandes, welcher direct durch die electrischen Kräfte geändert wird, soll keine Voraussetzung gemacht werden.* Mit jeder Zustandsänderung des Mediums ist jedoch auch eine Aenderung seiner dielectrischen und diamagnetischen Constanten verbunden. Das besondere electrische Verhalten der verdünnten Luft rührt davon her, dass durch electrische Vorgänge mittelbar ihre electrische und magnetische Constante geändert wird, was auf den Ablauf dieser Vorgänge zurückwirkt.

14. *Maxwell'sche Gleichungen für ein veränderliches Medium.* Da der electrische und magnetische Coefficient  $\epsilon$  und  $\mu$  in den Maxwell'schen Gleichungen während des electrischen Vorganges in verdünnter Luft nach Abschnitt 13 veränderlich ist, erhalten diese Gleichungen die Form:

$$(I) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon X) = c_0 \frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial x} - c_0 \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial y}, & \frac{\partial}{\partial t}(\mu \mathfrak{X}) = c_0 \frac{\partial Z}{\partial y} - c_0 \frac{\partial Y}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon Y) = c_0 \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial x} - c_0 \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial z}, & \frac{\partial}{\partial t}(\mu \mathfrak{Y}) = c_0 \frac{\partial X}{\partial z} - c_0 \frac{\partial Z}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon Z) = c_0 \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial y} - c_0 \frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial x}, & \frac{\partial}{\partial t}(\mu \mathfrak{Z}) = c_0 \frac{\partial Y}{\partial x} - c_0 \frac{\partial X}{\partial y} \end{cases}$$

Hierin bedeuten  $X, Y, Z$  die electrischen Kraftcomponenten,  $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$  die magnetischen Kraftcomponenten,  $\epsilon$  und  $\mu$  zwei



Variable, welche in einfacher Beziehung zu der electrischen und magnetischen Constanten  $\epsilon_0$  und  $\mu_0$  des Mediums stehen, sich nämlich im Ruhezustande auf dieselben reduciren, und  $c_0$  die normale Lichtgeschwindigkeit.

Aus den Gleichungen (I) folgt unmittelbar

$$(Ia) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} (\epsilon X) + \frac{\partial}{\partial y} (\epsilon Y) + \frac{\partial}{\partial z} (\epsilon Z) = 0, \\ \frac{\partial}{\partial x} (\mu \mathfrak{X}) + \frac{\partial}{\partial y} (\mu \mathfrak{Y}) + \frac{\partial}{\partial z} (\mu \mathfrak{Z}) = 0. \end{cases}$$

Für den Ruhezustand, in welchem  $\epsilon$  und  $\mu$  in  $\epsilon_0$  und  $\mu_0$  übergehen, sind nämlich diese Ausdrücke anerkannter Weise gleich Null und sie erfahren nach den Gleichungen (I) durch keinen electrischen Vorgang eine zeitliche Aenderung.

Der Umstand allein schon, dass die Maxwell'schen Gleichungen die *nichtlineare* Form (I) annehmen, wenn das Medium durch den Vorgang verändert wird, lässt den Vorzug dieser Voraussetzung erkennen. Electrische Vorgänge müssten sich immer einfach superponiren, wenn die Maxwell'schen Gleichungen wirklich linear wären. Nun haben aber die meisten höheren electrischen Vorgänge einen entschieden *nichtsuperpositorischen* Charakter (z. B. Entladung durch Licht, gegenseitige Abstossung der Kathodenstrahlen etc.). Der hier eingeschlagene Weg, den Maxwell'schen Gleichungen die Linearität zu nehmen, kann schwerlich durch einen anderen übertrufen werden.

15. *Einfluss grosser constanter Kräfte.* Falls man die Aenderungen  $\partial \epsilon / \partial t$  und  $\partial \mu / \partial t$  nicht zu berücksichtigen braucht, sind die Maxwell'schen Gleichungen linear und stellen die elementaren optischen Erscheinungen dar.

Aber auch in Medien, in welchen die Aenderungen  $\partial \epsilon / \partial t$  und  $\partial \mu / \partial t$  grosse Werthe haben, sind noch *rein superpositorische Strahlungserscheinungen* möglich, und zwar dann, wenn so *grosse statische Kräfte*  $X_0$ ,  $Y_0$ ,  $Z_0$  und  $\mathfrak{X}_0$ ,  $\mathfrak{Y}_0$ ,  $\mathfrak{Z}_0$  vorhanden sind, dass die durch den betrachteten Vorgang eingeführten Aenderungen  $(X - X_0)$ ,  $(Y - Y_0)$  etc. gegen sie verschwinden und auch  $(\epsilon - \epsilon_0)$  gegen  $\epsilon_0$  und  $(\mu - \mu_0)$  gegen  $\mu_0$  verschwindet.

Dann nehmen die Maxwell'schen Gleichungen die Form an:

$$(I') \quad \left\{ \begin{array}{l} 1. \quad \epsilon_0 \frac{\partial X}{\partial t} + X_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = c_0 \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial z} - c_0 \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial y} \\ 2. \quad \epsilon_0 \frac{\partial Y}{\partial t} + Y_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = c_0 \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial x} - c_0 \frac{\partial \mathcal{X}}{\partial z} \\ 3. \quad \epsilon_0 \frac{\partial Z}{\partial t} + Z_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = c_0 \frac{\partial \mathcal{X}}{\partial y} - c_0 \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial x} \\ 4. \quad \mu_0 \frac{\partial \mathcal{X}}{\partial t} + \mathcal{X}_0 \frac{\partial \mu}{\partial t} = c_0 \frac{\partial Z}{\partial y} - c_0 \frac{\partial Y}{\partial z} \\ 5. \quad \mu_0 \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial t} + \mathcal{Y}_0 \frac{\partial \mu}{\partial t} = c_0 \frac{\partial X}{\partial z} - c_0 \frac{\partial Z}{\partial x} \\ 6. \quad \mu_0 \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial t} + \mathcal{Z}_0 \frac{\partial \mu}{\partial t} = c_0 \frac{\partial Y}{\partial x} - c_0 \frac{\partial X}{\partial y} \end{array} \right.$$

Diese Gleichungen sind linear, also sind superpositorische Strahlungen möglich.

Jedoch superponiren sich die constanten Kräfte und die Kräfte der Strahlung nicht, sondern die constanten Kräfte treten als Coefficienten in die Gleichungen, wohl aber superponiren sich verschiedene in demselben constanten Feld auftretende Strahlungen.

Auch *verdünnte* Luft verhält sich, wenn keine grossen constanten Kräfte in ihr vorhanden sind und die Amplitude der Strahlung sehr klein ist, ganz normal nach der ursprünglichen Maxwell'schen Theorie. Für Strahlungen von grosser Amplitude folgt sie jedoch auch bei Abwesenheit constanter Kräfte den Gleichungen (I) und lässt also Longitudinalstrahlen zu.

*Verdünnte Luft, in welcher grosse constante Kräfte vorhanden sind, verhält sich jedoch auch für die schwächsten Strahlungen ganz eigenthümlich, nämlich nach Gleichung (I').*

Die auffällige Abhängigkeit der Kathodenstrahlen von der constanten electrischen und magnetischen Kraft des Feldes kommt also hier schon aus der Theorie hervor und hat nach Gleichung (I') darin ihre Ursache, dass in verdünnter Luft auch für die schwächsten Strahlungen  $\partial \varepsilon / \partial t$  und  $\partial \mu / \partial t$  gegen die zeitlichen Aenderungen der Kräfte nicht verschwinden.

So also unterscheidet sich meine Vorstellung von electrischen Longitudinalwellen entscheidend von jener von Helmholtz, dessen Longitudinalwellen sich superpositorisch wie Schallwellen verhalten, so dass constante Kräfte ganz gleichgültig sind. Man kann den Artunterschied, von welchem die

Kathodenstrahlen ihren Namen haben, unmöglich erklären, wenn die constanten Ladungen der Electroden, welche diesen Artunterschied definiren, gleichgültig sind.

Ich glaube nun die Vorzüglichkeit der Grundannahme, dass  $\epsilon$  und  $\mu$  durch electriche Vorgänge in verdünnter Luft geändert werden, hinreichend nachgewiesen zu haben.

16. *Ursache der Veränderlichkeit von  $\epsilon$  und  $\mu$ .* Es handelt sich nun um die Aufstellung zweier wesentlich neuer Gleichungen für die neu hinzugekommenen Variablen  $\epsilon$  und  $\mu$ . Diese Gleichungen können so aufgefasst und geformt werden, dass sie als die *Ursache* der zeitlichen Aenderungen dieser Variablen eine gewisse Function der Kräfte angeben.

Man hat freilich keine directen Beobachtungen über die Veränderlichkeit von  $\epsilon$  und  $\mu$  während electriche Vorgänge. Eine solche Veränderlichkeit kann aber wohl ohne theoretische Hülfe überhaupt nicht erkannt werden, des raschen Ablaufes aller Vorgänge wegen, welche sie herbeiführen können.

Aber auch ohne directe Grundlage können theoretische Ueberlegungen die Aufstellung der Gleichungen für  $\partial\epsilon/\partial t$  und  $\partial\mu/\partial t$  ermöglichen. Der Erfolg derselben hängt aber davon ab, dass es richtig ist, dass diese Aenderungen unter dem *directen* Einfluss der Kräfte auftreten. Nur *directe*, einfache Zusammenhänge kann man ihrer Form nach frei oder durch vergleichend-physikalische Schlüsse errathen.

17. *Vorläufiger Schluss auf die gesuchten Gleichungen nach dem formalen Bedürfniss.* Es werden explicite Gleichungen für  $\partial\epsilon/\partial t$  und  $\partial\mu/\partial t$  gesucht, welche als Ursache dieser Aenderungen gewisse Functionen der Kräfte angeben.

Diese Functionen müssen sich wenigstens annäherungsweise *linear* aus Ableitungen *erster* Ordnung der Kraftcomponenten zusammensetzen. Dies wird gefordert durch die Möglichkeit annäherungsweise *ungedämpfter* Strahlen.

Diese Ableitungen müssen *räumliche* sein, es würden sonst Strahlen unbestimmter Fortpflanzungsgeschwindigkeit möglich sein.

Die ganze Function, also die Summe dieser Ableitungen muss bei Aenderungen des Coordinatensystems *invariant* und *scalarisch* sein, denn sie ist gleichgesetzt den invarianten und scalarischen Ausdrücken  $\partial\epsilon/\partial t$  und  $\partial\mu/\partial t$ .

Man ist damit auf die *Laplace'schen* Ausdrücke hingewiesen und wird die Gültigkeit ungefähr folgender Gleichungen vermuthen

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \\ \frac{\partial \mu}{\partial t} &= \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial z} \end{aligned} \right\} \text{ungültig.}$$

Man erkennt sogleich als eine Uebereinstimmung, dass es nach Abschnitt 14 die Bedingung für das Auftreten longitudinaler Wellen ist, dass  $\partial \varepsilon / \partial t$  und  $\partial \mu / \partial t$  nicht verschwinden und dass es bekanntlich ein Kennzeichen rein transversaler Wellen ist, dass der *Laplace'sche* Ausdruck verschwindet.

Diese formalistische Ueberlegung ist natürlich in allen Theilen auf die Voraussetzung möglichster Einfachheit der gesuchten Beziehung gegründet. Sie hat sich später als nicht scharf zutreffend und in einem wesentlichen Punkte principiell unrichtig erwiesen. Doch enthält sie den richtigen Hinweis auf den *Laplace'schen* Ausdruck, was der folgenden Ueberlegung sogleich eine gute Richtung gab.

18. *Ueber die stofflichen Aenderungen, welche vectorische Vorgänge begleiten.* Beginnen wir mit der Frage, ob eine directe Abhängigkeit von  $\varepsilon$  und  $\mu$  von den elektrischen und magnetischen Kräften nicht an sich widersinnig ist.

Es würde z. B. den Sinn aller mechanischen Gleichungen ändern, wenn man annehmen wollte, dass die Dichte  $\rho$  eines Körpers eine directe Function seiner Geschwindigkeitscomponenten  $\Xi, H, Z$  ist. Eine solche Annahme ist ausgeschlossen, auch bei den grössten Geschwindigkeiten bewahren z. B. Projectile ihre Masse.

Nichtsdestoweniger ist die folgende Differentialgleichung gültig und enthält keinen Widerspruch:

$$(II a) \quad - \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (\rho \Xi) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho H) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho Z)$$

*Ich hatte dafür, dass diese Gleichung der Specialfall eines weit allgemeineren Principes ist, welches alle vectorischen Vorgänge beherrscht.*

19. *Gleichung für die Aenderung des Zustandes  $\sigma$ .* Die Beziehung zwischen der Dichteveränderung und der Geschwindig-

keitsvertheilung ist so charakteristisch für die Mechanik, dass man annehmen muss, dass die anderen vectorischen Vorgänge einer ähnlichen Wirkung nicht entbehren, *falls überhaupt von einer quantitativen Analogie der mechanischen und electricischen Vorgänge die Rede sein kann*, und dies wird Niemand bezweifeln.

Damit ist einer der stärksten Gründe aufgeführt, die man überhaupt einer Theorie zu Grunde legen kann.

*Es muss eine electricische Gleichung existiren, welche vollkommen genau der Gleichung IIa) entspricht:* also die Form hat:

$$(II) \quad \alpha_0 \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (\sigma X) + \frac{\partial}{\partial y} (\sigma Y) + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma Z).$$

An Stelle der Geschwindigkeiten in Gleichung IIa) treten hier die electricischen Kraftcomponenten. Dies ist die natürlichste Analogie. Sollte doch darin ein Fehler liegen, so wird sich derselbe späterhin leicht ersehen und verbessern lassen.

An Stelle der Dichte  $\rho$  tritt eine *neue physikalische Variable*  $\sigma$ , über deren Natur man erst im Weiteren einen Aufschluss erhält. Wesentlich ist, dass sie *scalarisch* ist. Sie ist entweder der Dichte oder dem Druck, der Temperatur etc. vergleichbar.

$\alpha_0$  ist ein, wie sich später zeigen wird, wesentlich positiver *Reductionsfactor*, dessen Dimension die einer electricischen Kraft, gebrochen durch eine Geschwindigkeit ist. Seine Grösse und sein Vorzeichen hängt nur von der üblichen Zählung der Kräfte ab, nicht aber von der Natur des Mediums. Die Gleichung II) gilt in gleicher Weise für alle Medien.

20. *Zusammenhang zwischen  $\epsilon$  und  $\sigma$ .* Alle physikalischen Zustände hängen von einander ab, alle Eigenschaften der Körper sind Functionen der Temperatur, des Druckes etc., besser gesagt, sind Functionen von einander.  $\epsilon$  und  $\sigma$  werden sich mitsammen ändern, wie sie sich mit der Temperatur, dem Druck, etc. ändern.

Die Beziehung zwischen  $\epsilon$  und  $\sigma$  muss eine *äusserst einfache* sein. Wäre dies nicht der Fall, so hätten mich die formalistischen Schlüsse in Abschnitt 17 irre, aber nicht so nahe an Gleichung IIa) geführt. Man konnte auch voraus wissen, dass  $\epsilon$  und  $\sigma$  sehr einfach zusammenhängen, es folgt dies aus der Form der Energiegleichung.

$\sigma$  steht in Analogie zur Dichte  $\rho$ . Die kinetische Energie eines Raumelementes stellt sich dar durch

$$\frac{1}{2} \rho (\Xi^2 + H^2 + Z^2) dx dy dz.$$

Die electricische Energie  $E$  eines Raumelementes bestimmt sich sonach zu:

$$(III) \quad E = \frac{1}{2} \sigma (X^2 + Y^2 + Z^2) dx dy dz.$$

Erfahrungsgemäss ist sie im Ruhezustande durch  $\epsilon_0$  bestimmt

$$E_0 = \frac{1}{2} \epsilon_0 (X^2 + Y^2 + Z^2) dx dy dz.$$

Hieraus folgt, dass  $\epsilon$  und  $\sigma$  im Ruhezustande geradezu gleich sein müssen

$$(IVa) \quad \epsilon_0 = \sigma_0.$$

Eine einfache Gleichheit kann jedoch zwischen  $\epsilon$  und  $\sigma$  nur im Ruhezustande stattfinden. Würde nämlich  $\sigma$  immer gleich  $\epsilon$  gesetzt, so müsste nach den Gleichungen (Ia) und (II) die Aenderung  $\partial \epsilon / \partial t$  immer gleich Null sein und die Theorie würde sich dadurch auf die Maxwell'sche Theorie reduciren. Nächst der Gleichheit ist die folgende Beziehung die einfachste:

$$(IV) \quad \epsilon - \epsilon_0 = \eta_0 (\sigma - \sigma_0)$$

Hierin ist  $\eta_0$  eine von der *Natur des Mediums* abhängende Constante. Man erkennt die Richtigkeit der Gleichung (IV) sogleich an folgender Uebereinstimmung. Die Gleichung (IV), zunächst hingestellt, muss die Bedingung erfüllen, dass sich für einen einfachen Zahlwerth von  $\eta_0$  (etwa für  $\eta_0 = 0$  oder  $\eta_0 = 1$ ) die Theorie auf die Maxwell'sche Theorie reducirt.

*Es findet dies nun statt sowohl für  $\eta_0 = 1$ , als für  $\eta_0 = 0$ , aber für keinen anderen Werth von  $\eta_0$ .*

Für  $\eta_0 = 1$  ergibt sich  $\sigma = \epsilon$  und Gleichung (IVa). Bei einfacher Gleichheit von  $\sigma$  und  $\epsilon$  reducirt sich aber, wie schon erwähnt, die Theorie auf die Maxwell'sche.

Für  $\eta_0 = 0$  müsste  $\sigma = \infty$  werden, damit  $\epsilon$  sich von  $\epsilon_0$  unterscheiden kann. Nun kann aber nach Gleichung (II)  $\sigma$  nur durch unendliche Kräfte oder Discontinuitäten unendliche Werthe annehmen. Für  $\eta_0 = 0$  ist also  $\epsilon = \epsilon_0$ , was ebenfalls auf die Maxwell'sche Theorie führt.

Falls man annimmt, dass für alle gewöhnlichen dichten Körper die Maxwell'sche Theorie in jeder Beziehung, auch die Energiegleichung derselben, Giltigkeit hat, so hat  $\eta_0$  für diese Körper den Werth 1.

Beim Verdünnen der Luft sinkt jedoch der Werth von  $\eta_0$  ab und Longitudinalwellen werden möglich. Im absoluten Vacuum erreicht  $\eta_0$  den Werth 0. In diesem Grenzfall sind Longitudinalwellen wieder nicht zu erhalten.

$\eta_0$  hat also für verdünnte Gase einen wesentlich positiven Werth, welcher je nach der Dichte des Gases zwischen 0 und +1 liegt, für dichte Körper einen Werth, welcher sehr nahe an +1 liegt.

Aus (II) und (IV) folgt unter Berücksichtigung von (IVa) und des Umstandes, dass der Ausdruck (Ia) nach (I) einen constanten Werth hat, folgende Gleichung:

$$(II) \quad \frac{a_0}{\eta_0 - 1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_0 X) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_0 Y) + \frac{\partial}{\partial z} (\varepsilon_0 Z).$$

*Dies ist die gesuchte Gleichung, welche die Aenderung  $\partial \varepsilon / \partial t$  als Function der Kraftvertheilung darstellt.*

Man bemerkt, dass dieselbe auch für im Ruhezustande inhomogene Medien anwendbar ist. Sie erfüllt von selbst für den Ruhezustand, d. i. für  $\partial \varepsilon / \partial t = 0$  die bekannte, aber den hier durchgeführten Betrachtungen nicht eigentlich zu Grunde gelegte Beziehung

$$(1) \quad 0 = \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_0 X) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon_0 Y) + \frac{\partial}{\partial z} (\varepsilon_0 Z).$$

Die Gleichungen (I), (II), (III), (IV) und (V) sprechen die Theorie völlig aus. Die Beziehung (1) ist ein Deductionsresultat dieser Theorie.

21. *Der Zustand  $\tau$ . Zusammenhang zwischen  $\mu$  und  $\tau$ .*  
Die magnetischen Erscheinungen stehen ebensogut in Analogie zu den mechanischen, wie zu den electricen. Es lassen sich also die Betrachtungen des vorigen Abschnittes wörtlich wiederholen, wenn man statt von electricen Kräften von magnetischen Kräften und statt von  $\varepsilon$  von  $\mu$  spricht, endlich statt von  $\sigma$  von einem neuen physikalischen Zustand  $\tau$  spricht, der durch die Vertheilung der magnetischen Kräfte beeinflusst wird.

Dies gibt eine der Gleichung (II) analoge Gleichung und diese könnte man für die gesuchte Gleichung halten, welche

$\partial\mu/\partial t$  als Function der Vertheilung der magnetischen Kräfte darstellt. Sie ist auch richtig, *aber nicht die gesuchte Gleichung*. Wir acceptiren von dieser conformen Betrachtung nur die schliesslich sich ergebende Gleichung für den Ruhezustand jedes Mediums:

$$0 = \frac{\partial}{\partial x}(\mu_0 \mathfrak{X}) + \frac{\partial}{\partial y}(\mu_0 \mathfrak{Y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\mu_0 \mathfrak{Z}).$$

So lange man nicht Beweise hat, und ich weiss keine solchen, dass die Maxwell'sche Theorie nach der magnetischen Seite ebenfalls unzureichend ist, empfiehlt es sich nicht, dies anzunehmen. So richtig es ist, die Betrachtungen des vorigen Abschnittes ins Magnetische umzusetzen, bleibt doch die freie Wahl über die der Constanten  $\eta_0$  entsprechende neue Constante. *Diese letztere muss für alle Medien, auch für verdünnte Luft den Werth 1 erhalten*. Dann ist  $\mu$  von der Vertheilung der magnetischen Kräfte unabhängig.

Die Annahme verschiedener Werthe von  $\eta_0$  und bloss des Werthes 1 für die entsprechende magnetische Constante, also einer rein zahlenmässigen Ungleichheit, entspricht der vom vergleichend physicalischen Standpunkte auffallenden Unsymmetrie der bekannten electrischen und magnetischen Erscheinungen.

Die electrischen Erscheinungen sind viel reichhaltiger: Es gibt electrische Kathodenstrahlen, aber nicht magnetische; electrische Leiter, aber nicht magnetische; electrische Entladung, aber nicht magnetische; electrochemische, aber nicht magnetochemische Erscheinungen.

Man kann aus der Verschiedenheit dieses Capitels von dem vorigen erkennen, dass die hier vorgetragene Theorie nicht formalistisch aufgebaut ist, sonst wäre sie gewiss hier in die symmetrischen Betrachtungen verfallen.

22. *Zusammenhang zwischen  $\mu$  und  $\sigma$ .* Aus den im vorigen Abschnitt gemachten Bemerkungen folgt nicht, dass  $\mu$  bei electromagnetischen Vorgängen einen constanten Werth behält. Dies kann gar nicht sein. Es würden in diesem Falle die constanten magnetischen Kräfte  $\mathfrak{X}_0, \mathfrak{Y}_0, \mathfrak{Z}_0$  aus den Gleichungen (I') ganz wegfallen, während man doch weiss, dass constante magnetische Kräfte auf den Verlauf der Kathodenstrahlen von grossem Einfluss sind.



Thatsächlich muss sich  $\mu$  mit  $\sigma$  ändern.  $\sigma$  ist ein physikalischer Zustand wie Temperatur, Druck etc. Mit der Temperatur etc. ändern sich alle Eigenschaften der Körper und auch  $\epsilon$  und  $\mu$ . Ebenso werden sich sowohl  $\epsilon$  als  $\mu$  mit  $\sigma$  ändern.  $\epsilon$  steht zwar zu  $\sigma$  in einer anderen Beziehung als  $\mu$ , weil  $\sigma$  von den electrischen, nicht von den magnetischen Kräften abhängt. Aber diese andere Beziehung spricht sich in (I) und (II), nicht aber in (IV) aus.

Der Zusammenhang zwischen  $\mu$  und  $\sigma$  wird dargestellt durch

$$\mu - \mu_0 = \nu_0 (\sigma - \sigma_0)$$

Hierin ist  $\nu_0$  eine von der Natur des Mediums abhängende Constante, welche für dichte Körper den Werth 1, für verdünnte Luft, entsprechend dem abnehmenden Druck derselben, kleinere Werthe, für das absolute Vacuum den Werth 0 hat.

Endlich ergibt sich aus (V), (IV) und (II'):

$$(II'') \quad \frac{\alpha_0}{\eta_0 - 1} \cdot \frac{\eta_0}{\nu_0} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (\epsilon_0 X) + \frac{\partial}{\partial y} (\epsilon_0 Y) + \frac{\partial}{\partial z} (\epsilon_0 Z) .$$

Dies ist die gesuchte Gleichung, welche  $\partial \mu / \partial t$  als Function der Kraftvertheilung darstellt, aber nicht wie in Abschnitt 17 vermuthet wurde, der magnetischen, sondern der electrischen Kraftvertheilung.

Der Grund, warum der  $\eta_0$  entsprechenden Constanten im vorigen Abschnitt für alle Körper der Werth 1 zugesprochen wurde, ist, dass es keine magnetischen Kathodenstrahlen gibt.

Der Grund, warum dann  $\nu_0$  für verdünnte Luft ein kleinerer Werth als 1 zugeschrieben werden musste, ist, dass constante magnetische Kräfte nicht ohne Einfluss auf die Kathodenstrahlen sind.

#### IV. Deductionen (vorläufig mitgetheilt).

Aus der obigen Theorie folgt die Nothwendigkeit des Auftretens *longitudinaler electrischer Strahlen* (vornehmlich in verdünnter Luft bei Gegenwart grosser statischer electrischer Kräfte), welche vollkommen den Character von Kathodenstrahlen haben.

Auch auf electrooptischem Gebiete gibt die Theorie eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung.

Aus derselben folgt eine grosse Zahl neuer experimenteller Motive, von welchen jedoch erst die Rede sein soll, bis die betreffenden Experimente gemacht sind, wozu mir gegenwärtig alle Mittel fehlen.

23. *Longitudinale ebene Welle. Artunterschied der Kathodenstrahlen.* Es sei im luftverdünnten Raum eine statische elektrische Kraft  $Z_0$  und keine magnetische Kraft vorhanden. Dann ist eine elektrische Longitudinalwelle in der  $z$ -Richtung möglich. Die Gleichungen (I') und (II') reduciren sich auf

$$(I'3) \quad \epsilon_0 \frac{\partial Z}{\partial t} + Z_0 \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = 0,$$

$$(II') \quad \frac{\alpha_0}{\eta_0 - 1} \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \epsilon_0 \frac{\partial Z}{\partial z}.$$

Eine Lösung derselben ist:

$$(a) \quad \begin{aligned} Z &= Z_0 + C \sin \frac{2\pi}{\tau} \left( t - \frac{z}{c} \right), \\ \epsilon &= \epsilon_0 + E \sin \frac{2\pi}{\tau} \left( t - \frac{z}{c} \right). \end{aligned}$$

Die Schwingungsdauer  $\tau$  dieser Strahlen ist beliebig, sie verhalten sich superpositorisch.

Das Verhältniss der Amplituden  $E$  und  $C$  bestimmt sich zu

$$\frac{E}{C} = - \frac{\epsilon_0}{Z_0}.$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $c$  ergibt sich zu

$$(3) \quad c = \frac{\eta_0 - 1}{\alpha_0} \cdot Z_0$$

So wie das Argument der Sinus in (a) geschrieben ist, erfolgt die Fortpflanzung in der positiven  $z$ -Richtung, falls  $c$  positiv ist. Ob also überhaupt eine Fortpflanzung in der positiven  $z$ -Richtung möglich ist, hängt noch davon ab, ob  $c$  durch Gleichung (3) einen positiven Werth erhält.

Da  $\eta_0 - 1 / \alpha_0$  einen bestimmten Werth hat, hängt es vom Vorzeichen der statischen elektrischen Kraft  $Z_0$  ab, ob eine Fortpflanzung in der  $+$  oder in der  $-z$ -Richtung möglich ist. Jedenfalls ist nur eines, nicht beides möglich, wie bei Transversalwellen, wo sich  $c$  durch eine quadratische Gleichung bestimmt. Die Longitudinalwelle kann sich, falls  $\alpha_0$  einen positiven Werth hat, *nur in der Richtung der negativen*

electrischen Kraft fortpflanzen, denn  $\eta_0 - 1$  hat nach Abschnitt 20 einen wesentlich negativen Werth.

Hiermit ist der Artunterschied der Kathodenstrahlen erklärt. Die nöthigen Grenzbedingungen<sup>1)</sup> zur Anregung der Kathodenstrahlen, nämlich die Schwingungen der electrischen Kraft in der Normale der Oberflächenschichte der zur z-Richtung senkrechten Electrodenflächen, werden von den zufließenden electrischen Drahtwellen an beiden Electroden in völlig gleicher Weise geliefert. Nur von der Kathode können jedoch die Strahlen ausgehen, denn dort haben sie in der Richtung nach aussen (Metall—Luft) positive Fortpflanzungsgeschwindigkeit. An der Anode jedoch haben sie in der Richtung nach aussen negative Fortpflanzungsgeschwindigkeit, sie können dort also nicht auftreten.

$\eta_0$  hat nach Abschnitt 20 für dichte Körper einen sehr nahe um 1 liegenden Werth. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist also in dichten Körpern sehr klein und Longitudinalstrahlen werden nur schwer zu erhalten sein. Bei grösserer Verdünnung wird jedoch  $\eta_0$  immer kleiner, so dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen wächst, bis sie im absoluten Vacuum den Grenzwert  $Z_0 / \alpha_0$  erreicht.<sup>2)</sup>

24. *Das blaue Kathodenlicht.* Es kann vorausgesetzt werden, dass das blaue positive Glimmlicht in gewöhnlicher Luft dem blauen Kathodenlicht in verdünnter Luft entspricht. Letzteres ist nachweislich eine Wirkung der Kathodenstrahlen. Das blaue positive Glimmlicht ist dann eine Wirkung von

1) Vgl. w. o. Abschn. 8 bei Anm. 1. Ich habe 1892 schnelle Kraftschwankungen in der Electrodennormale als die Anregungsbedingungen der Kathodenstrahlen bezeichnet. Zugleich ist E. Wiedemann auf experimentellem Wege zu der gleichen Ueberzeugung gelangt. Er sagt (Zeitschr. f. Electrochem. 8. 1895): „Treten an der Grenze eines beliebigen Mediums gegen ein verdünntes Gas schnelle Potentialschwankungen auf, so entstehen die gewöhnlich an der Kathode in Entladungsröhren beobachteten Erscheinungen, vor allem Kathodenstrahlen etc.; ebensolche Gebilde treten auf an aneinandergrenzenden verschieden constituirten Theilen desselben Gases, so an der Grenze des dunklen Raumes, an Verengungen einer Röhre etc.“ Vgl. auch E. Wiedemann u. H. Ebert, Phys.-med. Soc. in Erlangen, Febr. 1892.

2) Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von longitudinalen elastischen Wellen in einem compressiblen Medium ändert sich umgekehrt, und zwar zwischen  $\infty$  und 0.

Anodenstrahlen und zwar seiner geringeren Dicke und grösseren Helligkeit wegen, von Anodenstrahlen sehr kleiner Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Hieraus ist zu vermuthen, dass  $\eta_0$  in dichter Luft einen ein wenig *grösseren* Werth als 1 hat. Dann sind nach 3) nur Anodenstrahlen kleiner Fortpflanzungsgeschwindigkeit möglich. Beim Verdünnen sinkt  $\eta_0$  zunächst auf 1 ab, dann ist nach (3)  $c = 0$  und es sind keine Longitudinalstrahlen möglich. Beim weiteren Verdünnen sinkt  $\eta_0$  unter 1 bis 0. Dann sind keine Anoden-, aber Kathodenstrahlen möglich, welche desto grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben, je weiter die Verdünnung geht. Es tritt dementsprechend die blaue Lichtschichte an der Kathode auf und gewinnt bei fortschreitender Verdünnung an Dicke, verliert aber an Leuchtkraft.

Die Production des blauen Lichtes muss mit einer Schwächung der Kathodenstrahlen zusammenhängen. Nach den hier benützten Annäherungsgleichungen (I), welche für grössere statische Kräfte gelten, sind jedoch die Kathodenstrahlen ungedämpft. In der Nähe der Kathode, wo die *statische Kraft überwiegt*, kann also die blaue Lichtschichte nicht auftreten. Es ist dort thatsächlich ein dunkler Raum<sup>1)</sup> vorhanden, welcher *allmählich* in die blaue Lichtschichte übergeht.

In grösserer Entfernung von der Kathode, wo die Amplitude des Strahles gegen die statische Kraft des Feldes nicht verschwindet, gelten die Gleichungen (I), welche Sinusstrahlen nicht mehr zulassen. Beim Eintritt in dieses Gebiet erfahren die Kathodenstrahlen eine leicht berechenbare Modification und Abschwächung.

25. *Fortpflanzung von Longitudinalstrahlen schief zur statischen Kraft. Transversalwellen.* Es sind in verdünnter Luft auch Longitudinalstrahlen möglich, deren Wellenebene schief gegen die statische electrische Kraft liegt und deren Richtung wie sich später zeigt, auf der Wellenebene senkrecht steht. Die Strahlen sind jedoch nicht rein longitudinal, sondern sind mit Transversalcomponenten ausgerüstet.

1) Dieser dunkle Raum und die blaue Lichtschichte darf nicht wechselt werden mit dem *scharf* gegen das blaue Ende des Entladungsbogens *abgegrenzten* dunklen Raum.

Es gelten die Gleichungen:

$$(I' 1) \quad \epsilon_0 \frac{\partial X}{\partial t} + X_0 \frac{\partial \epsilon}{\partial t} - c_0 \frac{\partial \eta}{\partial z} = 0.$$

$$(I' 3) \quad \epsilon_0 \frac{\partial Z}{\partial t} + Z_0 \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + c_0 \frac{\partial \eta}{\partial x} = 0.$$

$$(I' 5) \quad \mu_0 \frac{\partial \eta}{\partial t} - c_0 \frac{\partial X}{\partial z} + c_0 \frac{\partial Z}{\partial x} = 0.$$

$$(II) \quad \frac{\alpha_0}{\eta_0 - 1} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial t} - \epsilon_0 \frac{\partial Z}{\partial z} - \epsilon_0 \frac{\partial X}{\partial x} = 0.$$

Eine Lösung derselben ist:

$$Z = Z_0 + C \sin \frac{2\pi}{\tau} \left( t - \frac{mx + nz}{c} \right).$$

Die drei übrigen Variablen  $X\eta$  und  $\epsilon$  sind *coherent* und *gleichphasig* und ihre Amplituden sind der Amplitude  $C$  proportional. Durch Einsetzen dieser Lösung erhält man zur Bestimmung dieser Amplituden vier homogene Gleichungen. Die Determinante ihrer Coëfficienten muss verschwinden. Dies gibt die Bedingung:

$$(c_0^2 - \mu_0 \epsilon_0 c^2) \cdot \left[ \frac{\alpha_0}{\eta_0 - 1} \cdot c - (m X_0 + n Z_0) \right] = 0.$$

In Wellenebenen von den Richtungscosinus  $m$  und  $n$  der Normale können sich also *drei* verschiedene Wellen fortpflanzen. Zwei davon entsprechen den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten

$$c = \pm c_0 \sqrt{\frac{1}{\epsilon_0 \mu_0}} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = 0 \right).$$

*Auch in verdünnter Luft und bei Gegenwart grosser statischer Kräfte können sich also gewöhnliche Transversalwellen nach jeder Richtung fortpflanzen.*

Die dritte Welle ist theilweise *longitudinal*. Sie hat die Fortpflanzungsgeschwindigkeit

$$(5) \quad c = \frac{\eta_0 - 1}{\alpha_0} (m X_0 + n Z_0).$$

Dieselbe ist also proportional dem Cosinus des Winkels, welchen die totale statische electricische Kraft mit der Wellennormalen einschliesst.<sup>1)</sup> Longitudinalstrahlen können sich also

1) Hr. H. Poincaré hat (Compt. rend. Dec. 1895) gezeigt, dass die Strahlen meiner Theorie unter *allen* Umständen dieses Gesetz der Fortpflanzungsgeschwindigkeit befolgen. Sein Schluss, dass deshalb die *Richtung* dieser Strahlen immer mit der statischen Kraft zusammenfällt, ist unzulässig.

nicht nur in der Richtung der negativen Kraft fortpflanzen, sondern allerdings bei abnehmender Geschwindigkeit auch schief dazu. Senkrecht zur electricischen Kraft haben sie die Geschwindigkeit 0. Dreht man sie noch weiter in die Richtung der positiven Kraft, so können sie sich nicht mehr fortpflanzen, weil ihre Geschwindigkeit negativ wird.

Durch Einsetzen von (5) in die Amplitudengleichungen zeigt sich, dass diese Strahlen desto stärkere Transversalcomponenten benöthigen, je schiefere sie gegen die statische Kraft verlaufen. Diese Transversalcomponenten liegen in der Wellenebene, und zwar die electricische Transversalcomponente  $X$  in die Einfallsebene der statischen Kraft, die magnetische Transversalcomponente  $Y$  senkrecht dazu.

Nicht ohne Interesse ist die Bedingung, welche eine senkrecht wirkende *magnetische Kraft*  $Y_0$  dem Strahl auferlegt. Dieselbe tritt in Gleichung (I'5) in dem Glied  $+ Y_0 \partial \mu / \partial t$  auf. Sie kommt dann auch in die Determinante, aber gerade an der Stelle, wo sie zum Werthe derselben nichts beiträgt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird also durch eine magnetische Kraft nicht beeinflusst. Auch die Transversalcomponenten bleiben gleichphasig, aber sie ändern ihr Amplitudenverhältniss zur Longitudinalcomponente. Die totale electricische Schwingung erhält dadurch eine andere Richtung gegen die Wellennormale. Es wäre nicht richtig, dies dahin zu deuten, dass die magnetische Kraft  $Y_0$  die Richtung der electricischen Schwingungen des Strahles dreht, sondern es bedeutet, dass ein Strahl von solcher Wellenebene, also ein Strahl, welcher durch die magnetische Kraft  $Y_0$  nicht abgelenkt wird, nur dann möglich ist, wenn man ihn durch die Grenzbedingungen mit Transversalcomponenten versieht, welche je nach der Grösse der senkrecht wirkenden magnetischen Kraft verschieden sein müssen.

26. *Reflexion. Unanwendbarkeit des Huyghens'schen Principes.* Diese Strahlen können an der Grenzebene eines anderen Mediums *regelmässig reflectirt* werden, vorausgesetzt, dass die statische electricische Kraft der reflectirenden Ebene parallel ist.<sup>1)</sup> In jedem anderen Falle, besonders dann, wenn der Ein-

1) Sie dringen auch (und zwar bei senkrechter Incidenz völlig) in das neue Medium, z. B. in Glas, ein, aber unter enormer Schwächung

fallswinkel der Strahlen kleiner ist als das Complement des Einfallswinkels der statischen electricischen Kraft, ist eine regelmässige Reflexion *nicht möglich* und zwar deshalb, weil die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser Strahlen nach Gleichung (5) von ihrer Richtung abhängt. Dies bewirkt die merkwürdige, von E. Wiedemann und H. Ebert<sup>1)</sup> beobachtete Erscheinung, dass Kathodenstrahlen an einer glatten Grenzebene meistens nur *diffus* reflectirt werden.

Die Möglichkeit regelmässiger Reflexion lässt erkennen, dass das Huyghens'sche Princip für Kathodenstrahlen nicht anwendbar ist. Gleichung (5) bestimmt die Normalenfläche. Diese ist hier eine Kugel, deren Oberfläche jedoch durch das Erregungscentrum geht und deren Mittelpunkt in der Richtung der negativen electricischen Kraft liegt. Alle Wellenebenen umhüllen den Gegenpol dieser Kugel. Dieser Gegenpol stellt also die ganze Huyghens'sche Fläche dar. Hieraus würde folgen, dass die *Strahlenrichtung* nur in die Richtung der negativen Kraft fallen kann, was nicht der Fall ist, da regelmässige Reflexion möglich ist.

In diesem Falle und im Folgenden stehen die Schlüsse aus dem Huyghens'schen Princip mit der directen Rechnung aus denselben zu Grunde gelegten Differentialgleichungen im Widerspruch. Das Huyghens'sche Princip gibt für Transversalwellen und Schallwellen, welche einen Fall zweiten Grades darstellen, zwei Lösungen (eine vor- und eine rückschreitende Welle). Eine davon ist richtig, die andere falsch. In dem hier vorliegenden Falle ersten Grades gibt dieses Princip nur eine Lösung und zwar eine falsche.

27. *Scharfbegrenzte Kathodenstrahlen. Begrenzte Transversalstrahlen.* Die Kathodenstrahlen haben nach Abschnitt 11 eine Schwingungsdauer von  $10^{-9}$  Sec., also eine viel grössere als Licht. Ausserdem sind sie longitudinal. Es muss somit wundern,

nicht im Innern des Glases, sondern schon in der Oberflächenschichte. Dies berechnet sich leicht aus der Energiegleichung (III) unter Berücksichtigung des Umstandes, dass sich  $\eta_0$  in der Oberflächenschicht fast von 0 bis 1 ändert. Vgl. hierzu Beobachtungen von E. Wiedemann und H. Ebert.

1) E. Wiedemann und H. Ebert, Phys.-med. Soc. in Erlangen, Dec. 1891.

dass sie nicht wie Schall sich fortpflanzen, sondern in *scharf begrenzten Strahlen* wie Licht. Es soll nun gezeigt werden, dass gerade die *Longitudinalstrahlen meiner Theorie bei beliebig grosser Schwingungsdauer die Fähigkeit haben, scharfe Strahlen zu liefern*, während das transversale Licht erst bei kleinen Wellenlängen scharfe Strahlen liefert.

Der Einfachheit wegen soll nur die Fortpflanzung scharfer Strahlen in der Richtung der negativen electricischen Kraft  $Z_0$  behandelt werden. Man kann dann in den Differentialgleichungen, welche in Abschnitt 25 vorangestellt wurden, noch  $X_0 = 0$  setzen.

Eine charakteristische Lösung dieser Gleichungen (nach Elimination von  $\partial \varepsilon / \partial t$ ) ist:

$$(6) \quad \begin{cases} Z = Z_0 + C \sin \frac{2\pi}{\kappa} x \cdot \sin \frac{2\pi}{\tau} \left( t - \frac{\kappa}{c} \right) \\ X = A \cos \frac{2\pi}{\kappa} x \cdot \cos \frac{2\pi}{\tau} \left( t - \frac{\kappa}{c} \right) \\ y = B \cos \frac{2\pi}{\kappa} x \cdot \cos \frac{2\pi}{\tau} \left( t - \frac{\kappa}{c} \right) \end{cases}$$

Dieselbe stellt einen Strahl von unendlicher Wellenebene  $z = \text{Const.}$  dar, dessen Richtung  $x = \text{Const.}$  ist, weil seine Intensität sich in der Richtung  $x$  ändert. Diese Aenderung mit  $x$  ist sinusförmig.

Die Coefficientendeterminante der Amplitudengleichungen ergibt sich zu

$$(6) \quad \left[ c_0^2 - \left( \varepsilon_0 \mu_0 - c_0^2 \frac{\tau^2}{\kappa^2} \right) c_2 \right] \cdot \left( c - \frac{\eta_0 - 1}{\alpha_0} Z_0 \right) = 0.$$

Es ergeben sich wieder drei Lösungen.

Zunächst ist eine Longitudinalwelle von der normalen Fortpflanzungsgeschwindigkeit

$$c = \frac{\eta_0 - 1}{\alpha_0} Z_0$$

möglich. Die sinusförmige Vertheilung der Intensität im Querschnitte des Strahles ändert also seine Fortpflanzungsgeschwindigkeit nicht.

Man kann zu Folge dessen in der Lösung (6) der Streifenbreite  $\kappa$  beliebige Werthe geben, kann dann eine Reihe solcher Lösungen nach dem Fourier'schen Theorem zusammensetzen und erkennt hieraus den Satz:



Longitudinalstrahlen kleiner Amplitude sind mit jeder beliebigen Intensitätsvertheilung in ihrem Querschnitt, also auch mit vollkommen scharf begrenztem Querschnitt ohne beschränkende Bedingungen (für jede Schwingungsdauer) möglich, und haben die normale Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen.

Wie man aus Gleichung (6) ersieht, sind bei einem begrenzten Kathodenstrahl in der Mitte keine Transversalcomponenten vorhanden, gegen die Ränder hin sind aber solche vorhanden (eine radiale electriche und tangential magnetische Transversalcomponente) und zwar sind sie um eine Viertelwellenlänge gegen die longitudinale Schwingung verschoben.

Ferner ergeben sich aus (7) noch die zwei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten

$$c = \pm c_0 \sqrt{\frac{1}{\epsilon_0 \mu_0 - c_0^2 \frac{\tau^2}{x^2}}}$$

Diese entsprechen Transversalstrahlen von sinusförmiger Vertheilung der Intensität im Querschnitt. Falls  $c_0 \tau/x$  nicht verschwindet, d. h. falls die Querstreifung von der Grössenordnung der Wellenlänge des Strahles ist, haben diese Strahlen nicht die normale Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Transversalstrahlen.

Man kann also eine Reihe solcher Strahlen von verschiedener Streifenbreite  $x$  nur dann nach dem Fourier'schen Theorem zusammensetzen zu einem scharf begrenzten Strahl, wenn der Querschnitt desselben gross ist gegen die Wellenlänge.

Transversalstrahlen werden also immer an den Rändern unscharf sein müssen. Wie man aus (6) ersieht, tritt an dem Rande jedes transversalen Lichtstrahles<sup>1)</sup> longitudinales Licht auf, welches gegen das transversale um eine Viertelwellenlänge verschoben ist.

28. Drehung der Wellenebene durch eine senkrecht wirkende magnetische Kraft. Eine reine Longitudinalwelle von unendlicher Wellenebene behält unter dem Einfluss einer senkrecht wirkenden magnetischen Kraft  $\mathcal{H}_0$  nur dann die Richtung ihrer electricen Schwingung und hat nur dann keine transversale magnetische Componente nöthig, wenn sich die Wellenebene unter dem Einflusse der magnetischen Kraft dreht.

1) auch in unverdünnter Luft.

Dies ergibt sich aus den Gleichungen:

$$(I'') \quad \epsilon_0 \frac{\partial Z}{\partial t} + Z_0 \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = 0$$

$$(I') \quad \mathfrak{Y}_0 \frac{\partial \mu}{\partial t} + c_0 \frac{\partial Z}{\partial x} = 0$$

$$(II') \quad \frac{\alpha_0}{\eta_0 - 1} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial t} - \epsilon_0 \frac{\partial Z}{\partial z} = 0$$

$$(II'') \quad \frac{\alpha_0}{\eta_0 - 1} \cdot \frac{\nu_0}{\nu_0} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial t} - \epsilon_0 \frac{\partial Z}{\partial z} = 0$$

Die Lösung derselben ist

$$Z = Z_0 + C \sin \frac{2\pi}{r} \left( t - \frac{mx + nz}{c} \right).$$

$$\epsilon = \epsilon_0 + E \sin \frac{2\pi}{t} \left( t - \frac{mx + nz}{c} \right)$$

Für die Cotangente des Winkels, um welchen die Wellenebene gedreht wird, ergibt sich

$$-\frac{m}{n} = \frac{\nu_0}{\eta_0} \cdot \frac{\eta_0 - 1}{\alpha_0} \cdot \frac{\epsilon_0}{c_0} \mathfrak{Y}_0.$$

Die positive  $Z$ -Richtung gehe von links nach rechts, in dieser schreitet der Kathodenstrahl fort. Die  $+x$ -Richtung gehe von oben nach unten, dann geht die  $+y$ -Richtung gegen den Beschauer. Wenn  $\mathfrak{Y}_0$  positiv ist, so wird nach (8) die Wellennormale nach oben gelenkt. Es ist dies der Sinn, in welchem die Richtung eines Kathodenstrahles erfahrungsgemäss durch eine senkrecht wirkende magnetische Kraft abgelenkt wird. Um sich zu vergewissern, dass dabei wirklich die Richtung des Strahls und die Wellennormale identisch sind, soll die folgende Rechnung dienen.

29. *Magnetische Krümmung der Kathodenstrahlen.* Es sollen die Bedingungen aufgesucht werden, unter welchen ein Kathodenstrahl eine *kreisförmig gekrümmte* Bahn einschlägt. Es wird dies natürlich nur mit Annäherung oder für ein kurzes Stück seiner Bahn möglich sein. Im Falle eine senkrecht wirkende magnetische Kraft  $\mathfrak{Y}_0$  vorhanden ist, ist ein *gekrümmter* Kathodenstrahl das einfachste Integral der Gleichungen (I') und (II') und das einzige, welches sich mit den Grenzbedingungen verträgt.

Die Gleichungen sollen auf cylindrische Coordinaten transformirt werden, und zwar bedeute  $y$  die Axialrichtung  $x$  die

Radialrichtung und  $\zeta$  den Polarwinkel.  $Z$  sei die tangentielle,  $X$  die radiale Componente der electricischen Kraft,  $\mathcal{Y}_0$  die axiale magnetische Kraft.

Die Gleichungen müssen reducirt werden auf:

$$(I' 1) \quad \epsilon_0 \frac{\partial X}{\partial t} + X_0 \frac{\partial s}{\partial t} = 0.$$

$$(I' 3) \quad \epsilon_0 \frac{\partial Z}{\partial t} + Z_0 \frac{\partial s}{\partial t} = 0.$$

$$(I' 5) \quad \mathcal{Y}_0 \frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{c_0}{x} \frac{\partial X}{\partial \zeta} - c_0 \frac{\partial Z}{\partial x} - c_0 \frac{Z}{x}.$$

$$(II') \quad \frac{\alpha_0}{\eta_0 - 1} \cdot \frac{\partial s}{\partial t} = \epsilon_0 \frac{\partial X}{\partial x} + \epsilon_0 \frac{X}{x} + \frac{\epsilon_0}{x} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \zeta}.$$

$$(II'') \quad \frac{\eta_0}{\nu_0} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{\partial s}{\partial t}.$$

Wir betrachten nur ein schmales Bündel eines Kathodenstrahles, dessen Dicke  $(x - x_0)$  gegen den Krümmungsradius  $x_0$  verschwindet.

Die einfachste Lösung ist folgende:

$$Z = Z_0 + C \left( 1 - \frac{x - x_0}{x_0} \right) \sin \frac{2\pi}{\tau} \left( t - \frac{\zeta}{w} \right),$$

$$X = X_0 + A \left( 1 - \frac{x - x_0}{x_0} \right) \sin \frac{2\pi}{\tau} \left( t - \frac{\zeta}{w} \right).$$

Die Intensität des Strahles nimmt nach seiner convexen Seite etwas ab. Die Wellenebenen  $\zeta = \text{Const.}$  liegen radial. Für die Winkelgeschwindigkeit  $w$  des Strahles ergibt sich hier nur eine Lösung:

$$(9) \quad w = \frac{1}{x_0} \cdot \frac{\eta_0 - 1}{\alpha_0} \cdot Z_0.$$

Diese Lösung gilt für longitudinale Strahlen. Transversale Strahlen von diesem Verlaufe sind nicht möglich und können hier schon deshalb nicht als Lösung erscheinen, weil für keine magnetische Transversalcomponente  $\mathcal{Y}$  gesorgt ist.

Man erhält ferner für die Amplituden  $A$  und  $C$  die Beziehung

$$(10) \quad \frac{A}{C} = \frac{X_0}{Z_0},$$

d. h. die electricischen Schwingungen des Strahles finden in jedem Theile desselben in der dort vorhandenen Richtung der totalen statischen electricischen Kraft statt.

Endlich ergibt sich

$$(11) \quad \mathfrak{Y}_0 = \frac{\eta_0}{r_0} \cdot \frac{e_0}{\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha_0}{\eta_0 - 1} \cdot \frac{X_0}{Z_0}.$$

Dies ist die Bedingung, dass der Strahl die Kreisbahn einschlägt. Falls  $X_0 = 0$ , also die totale electricische Kraft ohnehin kreisförmig verläuft, so muss nach (11)  $\mathfrak{Y}_0 = 0$  sein, d. h. der Strahl folgt genau einer gekrümmten electricischen Kraft-röhre, falls ihn nicht eine senkrecht wirkende magnetische Kraft ablenkt.

Man darf hiernach Kathodenstrahlen kleiner Amplitude, welche *keine magnetischen Transversalcomponenten* besitzen, die Neigung zusprechen, längs der electricischen Kraftlinien des Feldes zu verlaufen, also *electriche Deflexion* zu zeigen.<sup>1)</sup>

Kathodenstrahlen, welche durch die Grenzbedingungen mit magnetischen Transversalcomponenten versehen werden, sind jedoch ihrer Richtung nach von dem Verlauf der Kraftlinien entsprechend unabhängiger. Für Kathodenstrahlen grosser Amplitude gilt dies in erhöhtem Maasse.

Falls jedoch  $X_0$  nicht Null ist, also die electricische Kraft nicht kreisförmig verläuft, so ist nach (11) eine senkrecht wirkende magnetische Kraft  $\mathfrak{Y}_0$  nothwendig, um den Strahl aus der electricischen Kraft-röhre abzulenken und in die Kreisform zu biegen. Der Ablenkungssinn ergibt sich ebenso wie in Abschnitt 28. Die dort behandelte Drehung der Wellenebene durch eine magnetische Kraft ist überhaupt dieselbe Erscheinung wie die hier behandelte Krümmung der Strahlrichtung.

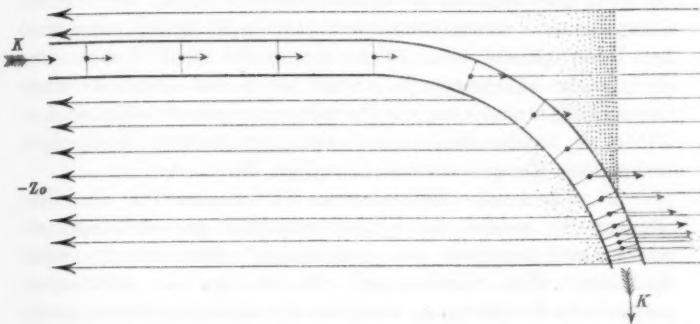
Nach Gleichung (10) wird jedoch die Schwingungsrichtung des magnetisch gekrümmten Strahles durch die magnetische Kraft nicht beeinflusst, sie findet nach wie vor in der Richtung der electricischen Kraft statt.<sup>2)</sup>

1) Das Huyghens'sche Princip stellt hier ausnahmsweise die Richtung des Strahles gut, aber um so schlechter die Lage der Wellenfläche dar.

2) Hertz vergleicht die magnetische Krümmung der Kathodenstrahlen mit der magnetischen Drehung der Schwingungsrichtung des Lichtes. So charakteristisch dieser Vergleich ist, trifft er doch nach der hier vorgetragenen Theorie gerade das Gegentheil der thatsächlich stattfindenden Verhältnisse. Dieser Umstand ist ein zufälliger, welcher das Verdienst dieses Vergleiches nicht herabsetzt.

Das hier betrachtete dünne, gekrümmte Bündel eines Kathodenstrahles entspricht dem axialen Theile eines begrenzten Kathodenstrahles von grösserer Dicke. Die Ränder desselben verhalten sich complicirter, weil sie magnetische Transversalcomponenten führen. Auch im axialen Bündel wird streng genommen an den Stellen starker Ablenkung des Strahles eine magnetische Transversalcomponente  $\mathfrak{Y}$  auftreten, welche ihren Grund hat in der Aenderung der Amplitude  $A$  nach (10). Diese Aenderung verschwindet jedoch vollständig gegen die Aenderungen, welche die Schwingung des Strahles einführt, der kurzen Schwingungsdauer desselben wegen.

Fig. 1 macht das Verhalten eines im homogenen electri-



schen Feld durch eine senkrecht wirkende magnetische Kraft gekrümmten Kathodenstrahles anschaulich.

Die parallelen, von rechts nach links gehenden Pfeile bezeichnen die positive Richtung der electrischen Kraft. Die Stärke der magnetischen Kraft  $\mathfrak{Y}_0$ , welche von vorn nach hinten geht, ist durch die Dichte der zwischengesetzten Punkte angedeutet. Sie ist in der linken Hälfte des Feldes sehr klein, nach rechts hin immer grösser angenommen, sodass der Strahl nach (11) nach rechts hin immer stärker abgelenkt wird und also ungefähr Kreisform annimmt.

Der Kathodenstrahl  $KK$  verläuft in der linken Hälfte des Feldes, wo keine magnetische Kraft wirkt, geradlinig in der Richtung der negativen electrischen Kraft, in der rechten Hälfte des Feldes biegt er aus dieser Richtung ab. Nach Gleichung (11) ist die Tangente des Winkels, welchen seine

Richtung mit der Richtung der negativen electricischen Kraft einschliesst, überall der Kraft  $\mathfrak{D}_0$  proportional.

Es sind ferner die Wellenebenen des Strahles, welche überall auf seiner Richtung senkrecht stehen, eingezeichnet, und zwar in solchen Distanzen, wie sie der Fortpflanzungs-, geschwindigkeit des Strahles entsprechen. Dieselbe nimmt nach (9) mit dem Cosinus des Ablenkungswinkels ab. In der Mitte jeder Wellenebene sind durch einen kleinen Pfeil der Richtung und Grösse nach die electricischen Schwingungen des Strahles bezeichnet. Dieselben bewahren im homogenen electricischen Felde ihre Richtung. Was ihre Grösse anbelangt, so wird die Grösse der longitudinalen Componente  $C$  im ganzen Verlaufe des Strahles annähernd dieselbe sein. Die radiale Componente  $A$  muss aber nach (10) beträchtlich zunehmen. Die Intensität der totalen Schwingung des Strahles muss also desto mehr zunehmen, je weiter der Strahl abgelenkt wird. Gleichzeitig nimmt aber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit desselben ab, so dass die in einer halben Wellenlänge des Strahles vorhandene Energie überall denselben Werth hat.

30. *Gegenseitige Abstossung der Kathodenstrahlen.* Die Gleichungen (I), welche für Kathodenstrahlen grosser Amplitude gelten, sind geeignet, die gegenseitige Abstossung<sup>1)</sup> zweier Kathodenstrahlen darzustellen. Es ist dies eine nichtsuperpositorische Erscheinung, kann also durch die annähernd gültigen linearen Gleichungen (I') nicht erklärt werden, wohl aber durch die nichtlinearen Gleichungen (I). Man denke sich als Grenzbedingung in der  $xy$ -Ebene electricische  $Z$ -Schwingungen gegeben, wie sie an den zwei Kathoden der Crookes'schen Röhre auftreten. Das Integral der Gleichungen (I) wird dann jedenfalls zwei von diesen Platten ausgehende Strahlen darstellen, und zwar der nichtlinearen Form dieser Gleichungen wegen keine geradlinigen Strahlen, sondern ungefähr hyperbolisch auseinander gekrümmte Strahlen.

31. *Magnetischer Longitudinalstrahl.* Rein magnetische Longitudinalstrahlen sind der Unsymmetrie der Gleichungen (II') und (II'') wegen nicht möglich.

Ein electricischer Kathodenstrahl, welcher in der Richtung

1) Vgl. hierzu E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. 46. p. 158. 1892.

einer zusammenfallenden electricischen Kraftlinie  $Z_0$  und magnetischen Kraftlinie  $\beta_0$  fortschreitet, zeigt ausser seiner electricischen Longitudinalschwingung  $Z$  auch eine *magnetische Longitudinalschwingung*  $\beta$ .

Diese könnte doch vielleicht auf eine Spule, in deren Axe der Strahl fortschreitet, inducirend wirken, ein Experiment, welches unter den Strahlungsexperimenten eine besondere Stellung einnehmen würde.<sup>1)</sup>

### V. Longitudinales Licht.

32. *Longitudinale Antheile des natürlichen Lichtes.* Nach der zu Ende des Abschnittes 27 gegebenen Entwicklung soll das transversale Licht (wenigstens an seinen Rändern auch in dichter Luft) von *Longitudinalstrahlen* begleitet sein, welche *cohärent* und in der Phase um eine *Viertelwellenlänge gegen das transversale Licht verschoben* sind. Im Folgenden werden solche Longitudinalantheile des natürlichen Lichtes thatsächlich an Experimenten von Elster und Geitel aufgewiesen.

Um über dieselben völligen Aufschluss zu erhalten ist ein genaueres Studium des Grenzüberganges des Lichtes durch eine Oberfläche, in welcher  $\epsilon_0$  und  $\eta_0$  sich ändern, nöthig. Es findet sich eine solche Schicht dort, wo das Licht in verdünnte Luft eintritt, und wo es in derselben reflectirt wird. In diesen Grenzsichten nimmt das Licht Longitudinalcomponenten an. Um nur ein ungefähr passendes Beispiel zu geben, möge vorausgesetzt werden, dass die Kräfte des Transversalstrahles auch in dieser Grenzsicht die Laplace'sche Gleichung erfüllen und dass in derselben  $\eta_0$  zwar nicht gleich 1, aber constant sei.

Dann gilt Gleichung (II') und nimmt die Form an:

$$(12) \quad \frac{\alpha_0}{\eta_0 - 1} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = X \frac{\partial \epsilon_0}{\partial x} + Y \frac{\partial \epsilon_0}{\partial y} + Z \frac{\partial \epsilon_0}{\partial z}.$$

Nur dann, wenn die Richtung der electricischen Schwingungen des Transversalstrahles auf der Richtung des Gefalles von  $\epsilon_0$  senkrecht steht, ist danach  $d\epsilon/\partial t = 0$  und werden keine Longitudinalstrahlen angeregt.

1) Bei unbedingt genauer Gültigkeit der Maxwell'schen Gleichungen (I) kann sich der magnetische Longitudinalstrahl allerdings nicht durch eine Inductionswirkung zu erkennen geben, wohl aber bei der geringsten Abweichung von diesen Gleichungen.

Die angeregten Longitudinalschwingungen haben, wie durch den Vergleich von (12) mit (I') folgt, eine Viertelwellenlänge Phasenunterschied gegen die transversalen Schwingungen X, Y, Z. Sie sind nämlich mit  $\epsilon$  gleichphasig.

33. *Die Messungen von Elster und Geitel.* Als ich die jüngst erschienene Arbeit der Hrn. Elster und Geitel<sup>1)</sup> erhielt, erkannte ich auf den ersten Blick, dass bei ihren Entladungsexperimenten theilweise longitudinales Licht auftritt und dasselbe eine Phasenverschiebung von einer Viertelwellenlänge gegen das transversale Licht hat.<sup>2)</sup>

Dies folgt aus meinem Entladungsgesetz nach Capitel I, also auf rein experimentellem Wege.

Der lichtelectrische Strom  $J$  ist nach Elster und Geitel cet. par. der Lichtintensität (dem Quadrat der Amplitude) proportional und befolgt das Gesetz

$$J = A \cos^2 \alpha + B \sin^2 \alpha,$$

worin  $\alpha$  das Azimuth der electrischen Schwingungsebene des einfallenden Lichtes gegen die Einfallsebene ist. Die Constanten  $A$  und  $B$  haben folgende Werthe

Einfallswinkel $i$	70°	66°	40°	23°
$A$	149,6	144,0	161,3	96,8
$B$	8,2	4,0	7,1	28,1

Diese Gleichung zeigt in der Form:

$$J = (A - B) \cos^2 \alpha + B.$$

dass  $B$  (die Abweichung von meiner Voraussage, vgl. Cap. I, Abschnitt 5) für grosse Einfallswinkel sehr klein ist, aber für kleine Einfallswinkel stark anwächst

Bei constantem Einfallswinkel und variablem Azimuth zeigt das Licht eine constante Abweichung  $B$  von der Wirkung,

1) Elster u. Geitel, Abhängigkeit des electrischen Stromes vom Azimuth und Einfallswinkel des Lichtes (Sitzber. d. Berl. Akad. p. 209. 1895).

2) Die Hrn. Elster u. Geitel erkennen keineswegs, dass sie es mit longitudinalem Licht zu thun haben, sondern nehmen an, dass auch parallel der Kathodenfläche schwingendes Licht die Entladung begünstigt. Vgl. das Citat weiter oben Abschn. 4 Anm. 1).



welche es haben muss, wenn mein Entladungsgesetz richtig ist und das Licht rein transversal wäre.

Das Licht hat also eine longitudinale Componente und diese ist um eine Viertelwellenlänge verschoben. Dann werden sich die Quadrate der Schwingungen, welche bez. die transversale und die longitudinale Schwingung des Lichtes in die Electrodennormale senden, zu dem Quadrat der resultirenden Schwingung in der Normale addiren, welches die lichtelectrische Wirkung bestimmt.

$B$  steht zu der Amplitude  $L$  der Longitudinalschwingung in der Beziehung

$$B = L^2 \cos^2 i.$$

$(A - B)$  steht zu der Amplitude  $T$  der transversalen Schwingung in der Beziehung

$$(A - B) = T^2 \sin^2 i.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{L}{T} = \operatorname{tg} i \sqrt{\frac{B}{A - B}}.$$

Aus den angeführten Messungsergebnissen von Elster und Geitel ergibt sich hiernach:

Einfallswinkel $i$	70°	66°	40°	23°
$\frac{L}{T}$	0,411	0,381	0,181	0,275

Ungeachtet die Intensität des bei verschiedenem Einfallswinkel verwendeten Lichtes nicht dieselbe war, ergibt sich ein ziemlich regelmässig mit dem Einfallswinkel abnehmendes Verhältniss des Longitudinaltheiles  $L$  des Lichtes und der anregenden transversalen Amplitude  $T$  desselben, was die Uebereinstimmung mit der Theorie vervollständigen dürfte.

Das transversale Licht zeigt longitudinale Theile, deren Phase um eine Viertelwellenlänge verschoben ist, deren Amplitude mit dem Einfallswinkel abnimmt und in den angeführten Messungen ungefähr den dritten Theil der Transversalamplitude ausmacht.

Seither haben die Hrn. Elster und Geitel Messungen publicirt<sup>1)</sup> aus welchen hervorzugehen scheint, dass nur in *verdünnter* Luft diese Longitudinalantheile eine beträchtliche Grösse haben, wie dies auch zu erwarten war.

Die Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen hat das Zustandekommen dieser Arbeit unterstützt, wofür ich hiermit meinen Dank sage.

---

1) Elster u. Geitel, Wied. Ann. 55. p. 695. 1895.

## 12. Ueber den electrischen Lichtbogen; von Leo Arons.

1. Es ist eine alte Erfahrung, dass man zur Herstellung eines electrischen Lichtbogens zwischen Kohlenelectroden eine gewisse Grenze der erregenden electromotorischen Kraft überschreiten muss. Edlund war der erste, welcher als Ursache dieser Erscheinung eine electromotorische Gegenkraft im Lichtbogen annahm ähnlich derjenigen in einer electrolytischen Zelle. Edlund suchte auch durch Intensitäts- und Spannungsmessungen an verschieden langen Bogen die Grösse der electromotorischen Kraft sowie den eigentlichen Widerstand derselben zu bestimmen; er beschränkte sich hierbei nicht auf Kohlenelectroden, sondern dehnte seine Untersuchungen auch auf einige Metalle als Electroden aus. Er sowie spätere Forscher, namentlich V. v. Lang und Lecher, fanden, dass die Verhältnisse bei Verwendung einer ganzen Reihe von Metallen die gleichen waren, wie bei der Kohle. Auch bei den untersuchten Metallen ergab sich, mit Ausnahme von Fe und Pt, Continuität der Entladung<sup>1)</sup>, während die zu überwindende „Gegenkraft“ durchweg kleiner, der Widerstand pro Längeneinheit, soweit die Messungen reichen, ungefähr der gleiche war.

Bei dieser Gleichartigkeit der Verhältnisse ist es überraschend, dass Kohle und Metalle in Bezug auf den Lichtbogen ein völlig entgegengesetztes Verhalten zeigen, sobald man mit der Wechselstrommaschine arbeitet. Die Wechselstrommaschine hat sich für den Betrieb des electrischen Kohlenlichtbogens längst eingebürgert, ja die Nollet'schen Maschinen, an denen Van Malderen den Commutator beseitigt hatte, dienten diesem Zweck<sup>2)</sup> schon vor der Construction genügend kräftiger Gleichstrommaschinen. Dagegen kann ich feststellen, dass man mit Wechselstrommaschinen selbst bei 200 Zeichenwechseln in der Secunde und bei mittleren Spannungen, die zehn- bis

1) Lecher, Wied. Ann. 33. p. 625. 1888.

2) Le Roux, Bull. de la Soc. d'encouragement 14. 1867.

*zwölfmal grösser sind, als die zur Erzeugung nöthigen constanten Spannungen zwischen zwei Metallelektroden keinen Bogen zu erzeugen vermag, obgleich bei Ersatz der Metallelektroden durch Kohlenstücke von ungefähr gleichen Dimensionen ein äusserst intensiver Lichtbogen von mehr als 1 cm Länge mit Leichtigkeit zu Stande kommt.*

Es ist merkwürdig, dass diese Thatsache erst in jüngster Zeit festgestellt wurde, obgleich z. B. Jamin<sup>1)</sup> Versuche mit einer Wechselstrommaschine anstellte, bei denen gelegentlich Metallelektroden einer Kohlenelectrode gegenübergestellt wurden; hierbei ergibt sich, wie auch ich unten zeigen werde, keine Schwierigkeit. Erst aus dem Jahre 1893 liegt eine Arbeit von Zuchristian<sup>2)</sup> vor, welche mit dem Satz beginnt: „Während bei Gleichstrom zwischen Metallelektroden ohne Schwierigkeit ein Volta'scher Lichtbogen erzeugt werden kann, gelingt dies bei Wechselstrom nicht.“ In der Arbeit selbst ist der Nachweis für Eisen- und Messingstäbe erbracht und zwar für den Wechselstrom, wie ihn die Innsbrucker Centrale liefert. Die Wechselzahl wird auf 80 pro Secunde angegeben; über die mittlere electromotorische Kraft ist nichts gesagt; nach der Electrotechnischen Zeitschrift<sup>3)</sup> beträgt in Innsbruck die Spannung der Primärleitung 2000 Volt; der Strom wird den Abnehmern durch Transformatoren geliefert; Angaben über die Höhe der Transformirung sind nicht gemacht. Aus den Mittheilungen über die Beleuchtungsanlagen vermuthe ich eine solche von etwa 100 Volt. Ziemlich gleichzeitig mit diesen Versuchen wurden von technischer Seite in Amerika diesbezügliche Beobachtungen gemacht und bereits für technische Zwecke verworther.

J. Wurts<sup>4)</sup> hat Blitzableiter für Wechselstromleitungen construiert, die auf der Erfahrung beruhen, dass zwischen gewissen Metallen nach Durgang eines Blitzschlages durch die Funkenstrecke kein Lichtbogen entsteht selbst bei Wechsel-

1) Jamin, Compt. rend. **94.** p. 1615—1619. 1882. Vgl. auch Sahulka, Wien. Ber. (2) **103.** p. 925. 1894.

2) Zuchristian, Wien. Ber. **102.** p. 567—576. 1893.

3) Electrotechn. Zeitschr. **11.** p. 513. 1890.

4) J. Wurts, Transact. of the American Institute of Electrical Engineers. **9.** p. 102. 1892.

stromerregern von 1000 ja 2000 Volt; über die Wechselzahl fehlt eine Angabe. Als solche „non-arcing metals“ bezeichnet Wurts Zn, Sb, Bi, Cd und Hg, während z. B. Cu nach seinen Versuchen unter gleichen Umständen den Bogen entstehen lässt. Die Wurts'schen Angaben wurden mit einem meines Erachtens unberechtigten Misstrauen aufgenommen.<sup>1)</sup>

2. Ich wurde zu der Beobachtung betreffend den Wechselstromlichtbogen durch eine Reihe von Versuchen geführt, welche weiteren Aufschluss über die Vorgänge zunächst im Kohlenlichtbogen geben sollten. Lecher hat die Frage nach dem Vorhandensein einer electromotorischen Gegenkraft im Lichtbogen dadurch zu lösen gesucht, dass er in den Stromkreis, bestehend aus einer Nebenschlussdynamomaschine und dem von ihr betriebenen Lichtbogen ein Galvanometer einschaltete, dessen Nadel durch eine Hemmung am Ausschlag in der Richtung des Maschinenstromes gehindert war. Wurde nun die Maschine plötzlich kurz geschlossen, so hätte das Galvanometer unter der Wirkung der Gegenkraft einen Ausschlag geben sollen. Ein solcher blieb aus. Mit Recht bemerkte Stenger<sup>2)</sup>, dass eine Controlle der Empfindlichkeit bei dieser Versuchsanordnung vermisst werde; er wiederholte deshalb den Versuch mit gleichem Erfolg, erweiterte ihn dann aber dahin, dass in den Stromkreis gleichzeitig fünf Accumulatoren hintereinander eingeschaltet wurden, welche während des Betriebes des Lichtbogens durch den Maschinenstrom geladen wurden. Wurde nun die Maschine kurz geschlossen, so zeigte das Galvanometer (Tangentenbussole) einen sehr kräftigen Ausschlag im Sinne des Accumulatorenstromes durch den verlöschten Lichtbogen hindurch. Stenger schliesst mit den Worten:

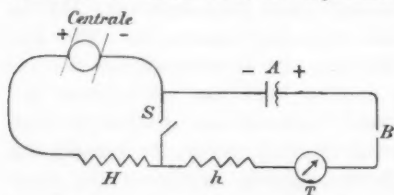
„Während in demselben Moment, wo der Lichtbogen verlöscht, wenige Accumulatoren einen kräftigen Strom durch die Gasstrecke schicken, ist ohne Accumulatoren absolut nichts nachweisbar. Mir scheint damit endgültig nachgewiesen zu

1) Vgl. z. B. Beibl. 17. p. 237. 1893 und die Klagen des Entdeckers, dass viele Techniker sich zur Einführung seiner „Deflagratoren“ noch nicht entschliessen können, obgleich tausende tadellos functionirten.

2) Stenger, Wied. Ann. 45. p. 33. 1892.

sein, dass eine electromotorische Gegenkraft im Lichtbogen nicht vorhanden ist.“

Nicht völlig befriedigt von diesem Schluss, habe ich geglaubt, die Stenger'schen Versuche wieder aufnehmen zu sollen in der Absicht, einerseits die Grenze der electromotorischen Kraft festzustellen, welche die Accumulatoren-Batterie mindestens haben muss, um nach Verlöschen des Lichtbogens einen Stromschluss zwischen den Kohlenelectroden zu erzeugen, andererseits diejenige Spannung der Batterie zu ermitteln, welche eben ausreicht, wenn auch nur auf kurze Zeit, den Lichtbogen in der entgegengesetzten Richtung zu betreiben. Dass eine solche Spannung leicht erreicht werden kann, schloss ich aus der Möglichkeit, den Kohlenlichtbogen mit Wechselstrom zu betreiben. Meine Versuchsanordnung war die Stenger'sche; nur bediente ich mich statt der Dynamomaschine als Electricitäts-



quelle der Leitung der städtischen Electricitätswerke, welche 105 bis 110 Volt Spannung liefert. Natürlich durfte ich den Kurzschluss nicht unmittelbar an

der Leitung vornehmen; der Strom durchfloss deshalb von dem einen Pol der Leitung aus zwei regulirbare Rheostaten  $H$  und  $h$  (vgl. Figur); der Punkt, an welchem  $H$  und  $h$  aneinandergrenzten, konnte durch einen Dubois'schen Schlüssel  $S$  direct mit dem anderen Pol der Leitung verbunden werden; nach Schluss von  $S$  gelangte der Centralenstrom nicht mehr zum Lichtbogenkreis, dieser war jetzt durch den Widerstand  $h$ , die Accumulatoren-Batterie  $A$  und die Tangentenbussole  $T$  gebildet. Der Widerstand  $H$  musste mindestens 3 Ohm betragen. In der folgenden Tabelle enthält die erste Columnne die Stromstärke (Ampère), mit welcher der Bogen betrieben wurde, die zweite die Spannung der Accumulatoren-Batterie (in Volt), die dritte den Ausschlag der Tangentenbussole in Graden, nachdem  $S$  geschlossen war. Der zwischen 6 und 8 Grad schwankende Ausschlag, welcher selbst ohne Einschaltung der Accumulatorbatterie erfolgte, rührt von dem Federn der Hemmung her.

Tabelle I.

Stromstärke im Bogen	Spannung d. Accum.	Ausschlag d. Busssole	Bemerkungen
9,1	0	7	
9,0	10	7	
11	10	6	
4,4	10	6	
8,6	10	8	
8,1	10	8	
8	10	7	
13	10	7	
10,3	14	6	
5,6	18	8	18—22 Volt sind für das Zustandekommen des Stromstosses erforderlich
10,7	18	12	
4,9	22	21	
10,5	22	24	
11	24	75	
3,3	26	> 90	
8	26	> 90	
9	28	180	Brennt bisweilen einen Augenblick in umgekehrter Richtung
10,5	30	180	Brennt einige Sekunden in umgekehrter Richtung
9,2	30	180	Brennt in umgekehrter Richtung
8,5	40	180	

Zu den Versuchen, welche dieser Tabelle zu Grunde liegen, dienten Dochkohlen von 15 mm Durchmesser; der Abstand betrug 1,5—2 mm; der Widerstand  $h$ , welcher nach Schluss von  $S$  im Lichtbogenkreis blieb, betrug mit Zuleitungen etwa 0,4 Ohm. Wurde für  $h$  ein grösserer Werth gewählt, so konnten bei einer Spannung von 30 Volt der Bogen nicht in umgekehrter Richtung brennen.

Tabelle II.

Stromstärke in Bogen	Spannung d. Accum.	$h$	Bemerkungen
7,5	30	0,4	Brennt umgekehrt
7,0	30	1,4	Verlöscht
6	30	0,4	Brennt 15 sec lang umgekehrt

Ich habe versucht, bei etwas höheren Spannungen der Accumulatorenatterie Stromstärke und Spannung am Lichtbogen nach Schluss von  $S$  zu messen. Obgleich mir ein völlig aperiodisches Westongalvanometer zur Verfügung stand, habe ich doch kaum brauchbare Resultate erhalten. Die folgende

Tab. III enthält dieselben. Die beiden ersten Spalten enthalten Stromstärke und Spannung des mit der Centrale betriebenen Bogens, die dritte die Spannung der Accumulatoren-batterie, die vierte den Drahtwiderstand  $h$  des kurz geschlossenen Kreises, die fünfte und sechste die ungefähren Angaben über Stromstärke und Spannung am Lichtbogen nach Kurzschluss, die letzte Bemerkungen über die Dauer des Bogens nach Kurzschluss von  $S$ .

Tabelle III.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
1	7,4	39,4	32	0,4	?	22—27	Erlischt bei 27 Volt
2	10	39	32	0,4	25—13	?	Dauert nur 4 sec
3	7,7	43	36	0,4	?	22	Brennt ca. 25 sec, dann schmilzt die Bleisicherung
4	7,8	35	36	0,4	?	?	Dauert nur 2 sec
5	9,2	35	34	0,4	?	?	„ „ 2 sec
6	5	41	44	0,6	18	33	Brennt dauernd; nach 30 sec unterbrochen
7	5,8	43	41	0,8	ca. 14	30	Dauert nur einen Augenblick
8	5,5	45	40	0,8	?	?	„ „ „ „

Abweichend von den Versuchsergebnissen Stenger's findet sich bei meinen Versuchen bei einer Spannung der Accumulatoren-batterie von 10—11 Volt (entsprechend 5 Accumulatoren) noch kein Strom durch den verlöschten Lichtbogen.<sup>1)</sup> Derselbe tritt erst bei 18 Volt auf; von hier an steigt er mit wachsender Voltzahl ausserordentlich rasch und liefert schon bei 28 Volt gelegentlich, bei 30 ziemlich regelmässig einen wenn auch nur sehr kurze Zeit dauernden Bogen in entgegengesetzter Richtung (Tab. I).

Auch die Versuche der Tab. III weisen darauf hin, dass unter Ausnutzung der „Gegenkraft“ ein Kohlenlichtbogen in dem der ursprünglichen Richtung entgegengesetzten Sinne zu Stande kommen kann, mit sehr kleiner Spannung im ersten Augenblick, die allerdings rasch steigt und dem normalen Werthe zustrebt; liegt die Spannung der Batterie unterhalb dieser Grenze (wobei noch der Spannungsverlust in der Drahtleitung zu berücksichtigen ist), so verlöscht der Bogen, nachdem die durch die Accumulatoren-batterie bedingte Spannung erreicht ist.

1) Die Abweichung mag durch die Natur der Kohle bedingt sein.



So wenig scharf die Versuchsergebnisse der Natur der Sache nach sind, so glaube ich doch, dass man nach der von mir unternommenen Ausdehnung des von Stenger angestellten eleganten Versuches nicht mehr den von Stenger gezogenen Schluss (vgl. p. 187) als zwingend ansehen darf. Man wird vielmehr sagen dürfen: Der Zustand der Kohlenelectroden und der Gasstrecke nach dem Verlöschen des electrischen Lichtbogens ist ein derartiger, dass es einer bestimmten äusseren electromotorischen Kraft bedarf, um einen Strom durch die Gasstrecke zu senden — es handelt sich also hierbei nicht um die Ueberwindung eines einfachen, wenn auch mit der Zeit schnell wachsenden Widerstandes, wie man nach dem vereinzelt Versuch Stenger's glauben könnte; die Beobachtungen an dem im umgekehrten Sinne fortbrennenden Lichtbogen deuten darauf hin, dass die electromotorische Kraft der Accumulatorenatterie anfangs eine Unterstützung durch eine vorhandene electromotorische Gegenkraft im Lichtbogen erfährt, die sehr rasch verschwindet.

Gibt man diese Erklärung zu und nimmt man an, dass die in den Versuchen 1 und 3 der Tab. III beobachtete anfängliche Electrodenspannung von 22 Volt durch die noch wirksame Gegenkraft zu der an den Kohlen bei directem Strom vorhandenen Spannung von 32 bez. 36 Volt ergänzt werden musste, um den Bogen im umgekehrten Sinne zu unterhalten, so würde man auf Werthe der Gegenkraft von 10 bez. 14 Volt geführt werden.<sup>1)</sup> Vergleicht man damit Tab. I, so würde sich ergeben, dass ein Rückstrom, wenn auch nur als Stromstoss ohne Lichtbogen, erst eintritt, wenn die Accumulatorenspannung plus der Gegenkraft den Werth von etwa 30 Volt erreicht und dass der Bogen in umgekehrter Richtung brennt, wenn die Anfangsspannung, bestehend aus Accumulatorenspannung plus Gegenkraft, etwa 40 Volt erreicht.

5. Da Kohle ein schlecht definirtes Material ist, versuchte ich die Messungen auf Metalle auszudehnen. Besonders geeignet erschien hierfür das Quecksilber, das in der von mir

1) Dieser Werth ist bedeutend niedriger als der von v. Lang und mir während des Stromdurchganges gemessene (40 Volt). Edlund fand unmittelbar nach Erlöschen des Bogens 18–27 Volt (Winkelmann, Handb. d. Physik (1) 3. p. 357–359 f.)

construirten Lampe<sup>1)</sup> zur Untersuchung kam. Der Abstand der Quecksilberkuppen konnte bis auf 7,5 mm herabgemindert werden; aber selbst dann gelang es nicht, auch nur die Spur eines Rückstromes beim Kurzschluss von *S* zu beobachten. Ich steigerte die Spannung der Accumulatorenatterie auf 76 Volt, der Drahtwiderstand im kurz geschlossenen Kreis betrug 0,4 Ohm, der Hauptstrom 4,2 Amp. Nach erfolgtem Kurzschluss verlöschte der Bogen, die Tangentenbussole zeigte keinen Strom an. Dabei gab dieselbe Lampe im Stromkreis von 20 Acc. (40 Volt) bei 5 Ohm Drahtwiderstand einen ruhig brennenden Bogen (Stromstärke 4,9 Amp.), ja nachdem die Lampe durch derartige Ströme erhitzt war, erhielt ich selbst mit 10 Acc. (20 Volt) bei 1 Ohm Drahtwiderstand den Lichtbogen mit einer Stromstärke, die zwischen 3,8 und 4,3 Amp. schwankte.

Diese auffällige Beobachtung liess mich vermuthen, dass der Lichtbogen zwischen Quecksilberelectroden mit einer Wechselstrommaschine nicht betrieben werden könne; diese Vermuthung bestätigte sich. Da aber der Quecksilberlichtbogen einige Eigenthümlichkeiten zeigt, auf die ich in einer späteren Mittheilung näher eingehen werde, so legte ich auf die Beobachtung keinen besonderen Werth, bis ich die nämliche Erfahrung mit einer Reihe anderer Metalle machte.

4. Die Metalle verwendete ich durchweg in Stäben von 5 mm Durchmesser; die Platinelectroden waren nur 1,5 cm lang und mit einem dünneren Ansatz in 5 mm dicke Messingstäbe eingietet. Die Electroden standen sich in horizontaler Lage gegenüber, ihr Abstand konnte mit einer feinen Schraube regulirt werden. Im übrigen war die Versuchsanordnung dieselbe wie oben.

Bei jedem einzelnen Versuch überzeugte ich mich davon, dass die Accumulatorenatterie im Stande war, den Lichtbogen im kurz geschlossenen Kreis zu unterhalten, wenn er im Sinne ihres Stromes erregt war; ich beobachtete ferner das Verhalten des Lichtbogens nicht nur beim Schliessen des Schlüssels *S*, ich kehrte auch jeden einzelnen Versuch um: Der Lichtbogen brannte zunächst bei geschlossenem *S* unter der electro-

1) L. Arons, Verh. d. Phys. Ges. in Wied. Ann. 47. p. 767. 1892.

motorischen Kraft der Accumulatorenatterie; wurde nun *S* geöffnet, so hätte er in umgekehrter Richtung von der electromotorischen Kraft der Centrale betrieben werden müssen. Bei sämtlichen untersuchten Metallen Fe, Pt, Al, Ag, Cu, Messing und Nickelin war das Ergebniss ein negatives. Niemals gelang es, auch nur einen Stromstoss in der Tangentenbussole zu beobachten. Ich gebe nur ein Beispiel:

Bei einem Versuch mit Cu betrug die Spannung der Accumulatorenatterie 50,3 Volt, Spannung der Centrale vermindert um die entgegenwirkende der Accumulatoren 56 Volt; im Stromkreis befinden sich 6 Ohm Widerstand ( $H+h$ ), wovon bei Kurzschluss von *S* 3 Ohm im Accumulatorenkreis bleiben (*h*).

*S* offen: Abstand der Cu-Electroden 1,5 mm; Stromstärke 4,4 Amp.; Spannung an den Electroden 25 Volt. Beim Schliessen von *S* erfolgt kein Ausschlag der Tangentenbussole.

*Umkehr des Versuches:* *S* geschlossen; Abstand der Electroden 2 mm, Stromstärke 6,3 Amp., Spannung 30 Volt. Beim Oeffnen von *S* erfolgt kein Ausschlag der Tangentenbussole.

Um mich zu überzeugen, dass der auffällige Unterschied zwischen den Resultaten mit den Metallelektroden und den oben beschriebenen mit Kohlenelectroden nicht etwa durch die verschiedenen Dimensionen und die Lage der Electroden bedingt sei, ersetzte ich die Metallstäbe durch zwei Kohlenstäbe von 4 mm Durchmesser, welche einer alten Jablochkoff'schen Kerze entstammten. Die Resultate mit diesen Homogenkohlen standen in vollem Einklang mit den an der Dochkohle erhaltenen (vgl. p. 189); auch hier zeigte es sich, dass drei Stadien unterschieden werden konnten, je nachdem die Spannung der Accumulatorenatterie zu niedrig war, um einen Stromstoss zu erzeugen, oder zu einem solchen zwar ausreichte, ohne das Fortbrennen des Bogens im umgekehrten Sinne erzwingen zu können, oder endlich die Höhe erreichte, bei der der Bogen im Sinne der Accumulatorenatterie fortbrannte. Die einzelnen Grenzspannungen scheinen um einige Volt höher zu liegen als bei der Dochkohle, doch fallen die Messungen noch unregelmässiger aus. Der scharfe Unterschied zwischen Kohlenelectroden einerseits, Metallelektroden andererseits ist damit nachgewiesen. Der Bogen zwischen Metallelektroden erlischt für die Dauer, sobald die Stromintensität auch nur für einen

Augenblick auf Null absinkt. Dieser Unterschied lässt sich übrigens durch einen sehr einfachen Versuch nachweisen: Es ist bekannt, dass man den Stromkreis des Kohlenlichtbogens für kurze Zeit, z. B. durch rasches Oeffnen und Schliessen eines eingeschalteten Dubois'schen Schlüssels, unterbrechen kann, ohne den Lichtbogen für die Dauer zu zerstören; die Zeit der Oeffnung kann bis  $\frac{1}{20}$  sec betragen, selbst wenn die Electroden um 3 mm voneinander entfernt sind.<sup>1)</sup> Der gleiche Versuch, mit einem Lichtbogen zwischen Metallelektroden angestellt, führt selbst bei der grössten Geschwindigkeit in der Bewegung des Schlüssels zum dauernden Verlöschen des Bogens.

5. Die vorhergehenden Versuche liessen mich mit Bestimmtheit erwarten, dass der Betrieb eines Lichtbogens zwischen Metallelektroden mit Wechselstrom nicht möglich sei; es ist von vorn herein klar, dass dieser Satz keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann: steigt nämlich die electromotorische Kraft so weit an, dass die Electrodenabstand gleich der Funkenschlagweite wird, so wird für jede einzelne Periode der Lichtbogen neu eingeleitet werden. Nimmt man bei der mittleren electromotorischen Kraft einer Wechselstrommaschine von 2000 Volt, wie sie vielfach verwendet wird, die maximale Spannung zu 2800 Volt an, so vermag eine solche Maschine schon eine Funkenstrecke von 0,5 mm zu durchschlagen<sup>2)</sup>; möglicherweise ist die Schlagweite bei der Art des Anwachsens der Spannung noch grösser.<sup>3)</sup> Zur Ueberwindung einer Luftstrecke von 0,1 mm gehört nach Paschen<sup>4)</sup> eine Spannung von mehr als 1000 Volt, die nach unserer Annahme eine Maschine mit etwa 700 Volt mittlerer Spannung voraussetzen würde.

Bei Wechselstrommaschinen mit geringerer mittlerer Spannung dürfen wir ein Ausbleiben des Lichtbogens zwischen Metallelektroden erwarten. Die mir zur Verfügung stehende Wechselstrommaschine von Siemens & Halske lieferte bei

1) G. Wiedemann, *Electr.* **4.** p. 334. 1888.

2) F. Kohlrausch, *Leitf.* p. 423. 1892.

3) Vgl. Jaumann, *Beibl.* **12.** p. 872. 1888.

4) F. Paschen, *Wied. Ann.* **37.** p. 79. 1889.

der benutzten Stromstärke in den Magneten (16 Amp.) eine mittlere Spannung von etwa 240 bez. 360 Volt<sup>1)</sup> je nachdem die Ankerwindungen nebeneinander oder hintereinander geschaltet wurden; die Stromstärke konnte auf 11 bez. 7,2 Amp. gebracht werden, ohne dass die Tourenzahl der Maschine, die mit einem sechspferdigen Gasmotor getrieben wurde, merklich sank, die Zahl der Stromwechsel betrug 200 in der Secunde.

Bei nebeneinander geschalteten Verbindungen der Maschine gaben die 4 mm dicken Kohlenstäbe einen mächtigen Lichtbogen bis über 7 mm Länge, wenn ein äusserer Widerstand von 30 Ohm eingeschaltet war; bei allen Metallelektroden, Ag, Al, Cu, Fe, Pt, Messing und Nickelin zeigte sich nur ein kurzer, scharfer Funken, wenn die Electroden auch noch so langsam voneinander entfernt wurden, trotzdem der Strom bei Berührung der Electroden auf 11 Amp. gesteigert wurde.

Ganz ähnlich verhielten sich die Electroden, wenn die Maschinenwindungen hintereinander geschaltet wurden; die Stromstärke bei Kurzschluss der Bogenstrecke konnte hier nur auf 7,2 Amp. getrieben werden (bei 50 Ohm Widerstand), da sonst der Gasmotor festgehalten wurde. Ging man bei der jetzt erzielten höheren Spannung (360 Volt) sehr vorsichtig mit den Electroden auseinander, so konnte bei mikroskopischen Abständen ein Funkenspiel beobachtet werden, dass häufig durch Metallbrückenbildung unterbrochen, durch Erschüttern der Electroden für kurze Zeit wieder hervorgerufen werden konnte; bei Abständen noch bedeutend kleiner als 0,1 mm konnte auch hier keine Spur von Strom wahrgenommen werden.

6. Bereits eingangs wurde erwähnt, dass Jamin Wechselstromlichtbogen zwischen je einer Kohlen- und einer Metallelektrode erzeugte; ich wiederholte die Versuche, indem ich einem der dünnen Kohlenstäbe einen Metallstab gegenüberstellte. Der Bogen ist schon bei Nebeneinanderschaltung der Maschinenwicklung und einem Hülfs Widerstand von 30 Ohm leicht herzustellen; so konnte er zwischen C und Ag mehr als 7 mm lang erhalten werden; ähnlich verhielten sich Fe, Pt,

---

1) Die Spannung wurde electrometrisch an den Polen des Maschine gemessen, während sie in den auch später benutzten Widerständen die Stromstärken 7,5 und 11 bez. 7,2 Amp. lieferte.

Cu, Messing<sup>1)</sup> und Nickelin; Pt wird weissglühend und tropft ab, Cu wurde nur dunkelrothglühend, Messing wurde wie Cu nur wenig abgenutzt. Besonders merkwürdig ist das Verhalten von Aluminium. Während es ausserordentlich schwer ist, mit constantem Strom einen Lichtbogen zwischen Aluminium-electroden<sup>2)</sup> zu unterhalten, brennt der Wechselstromlichtbogen zwischen den 3 mm voneinander entfernten Kohle- und Aluminiumspitzen mit grosser Leichtigkeit, bis die Aluminium-electrode, erweicht, sich rechtwinklig nach unten umbiegt. Bei constantem Strom zwischen zwei Aluminiumelectroden färbt sich der anfangs rosa leuchtende Bogen schnell blaugrün, die Electroden bedecken sich mit einer festsitzenden blauweissen Oxydschicht, der Bogen erlöscht. Im Fall des Wechselstromlichtbogens zwischen C und Al zeigt das Al nach dem Erkalten seine gewöhnliche mattsilbergraue Farbe, welche der bei Liegen an der Luft stets auftretenden leichten Oxydierung entspricht.

Man könnte daran denken, dass es ausschliesslich die glühenden oder verdampfenden Theile der Kohle sind, welche bei diesen Versuchen die Leitung übernahm; ein Blick durch das Spectroskop genügt, das irrige dieser Annahme zu zeigen: bei sämmtlichen Bogen erblickt man die Metalllinien hellglänzend auf dem continuirlichen Spectrum der glühenden Kohle.

Dagegen hat Jamin gezeigt, dass bei dieser Versuchsanordnung ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer einen Ausschlag gibt, während bei Ausschaltung des Lichtbogens die entgegengesetzten Ströme der Maschine sich vollkommen ausgleichen.

---

1) Zuchristian (l. c.) konnte bei seinen Versuchsbedingungen einen Lichtbogen zwischen Messing und Kohle nur erhalten, wenn er unterhalb der Strecke einen Kohlenlichtbogen erzeugte, welcher seiner Meinung nach die nöthige Wärme lieferte (vgl. unten p. 199 f. II und III); aber auch unter diesen Umständen trat eine oftmalige Unterbrechung ein, welche die Messungen vereitelte.

2) Da ich Angaben über einen solchen Lichtbogen in der Literatur nicht fand, gebe ich hier einige Zahlen: Bei einer Länge des Lichtbogens von 1,5 mm stieg die Spannung von 20—25 Volt bei einem Strom von 5,4—4,8 Amp.; bei ca. 0,8 mm Abstand fand ich zwischen 5 und 7 Amp. ca. 20 Volt. 12 Accumulatoren mit 24 Volt Spannung vermochten diesen Bogen zu unterhalten.

Das Resultat war zu erwarten:

Schon ältere Beobachter haben darauf aufmerksam gemacht, dass man bei Gleichstrom Intensitätsunterschiede erhält, je nachdem man die Stromrichtung zwischen zwei Electroden aus verschiedenem Material wählt. So zeigte Grove, dass der Strom stärker ist, wenn er in Luft von leichter oxydirbaren Metallen zu Platin übergeht, als wenn das Platin die Anode ist. Der Unterschied ist in den meisten Fällen recht erheblich; so erhielt ich mit dem Centralenstrom unter Einschaltung von 15 Ohm Drahtwiderstand zwischen negativer Kohle und positivem Silber einen 7 mm langen Lichtbogen mit 40 Volt Spannung, während bei Stromumkehr der Bogen nicht über 4,5 mm verlängert werden konnte, wobei die Spannung bereits 57 Volt betrug; bei einem anderen Versuch (die Beschaffenheit der Kohlenstücke ist nicht sehr gleichmässig) erhielt ich bei Kohle als Kathode einen Bogen von 5 mm bei 42 Volt, während Stromumkehr nur einen Bogen von 3,9 mm bei 65 Volt lieferte. Ich stelle einige Versuche mit verschiedenen Metallen zusammen.

Tabelle IV.

Anode	Kathode	Abstand	Spannung
Ag	C	7 mm	40 Volt
C	Ag	4,5	57
Ag	C	5	42
C	Ag	3,9	65
Pt	C	3,8	45
C	Pt	2,3	50—60
Pt	C	4,4	50—60
C	Pt	2,5	60—70
Al	C	4	23
C	Al	4	57
Cu	C	7	60
C	Cu	4	60
Fe	C	4,8	40—45
C	Fe	4,8	50
Fe <sup>1)</sup>	C	7,5	45—50
C	Fe	5	50—60

Wie bei Grove das Pt, so verhält sich hier die Kohle gegenüber den Metallen incl. Platin; ist die Kohle Kathode,

1) Die Eisenelectrode war frisch abgefeilt; während der Dauer des Versuches sprühte sie einen glänzenden Funkenregen aus.



so ist *cet. par.* bei gleicher Electrodenndistanz die Stromintensität grösser als bei anodischer Kohle. Auch hier war der Lichtbogen zwischen Aluminium und Kohle leicht herzustellen und dauernd.

7. Es erhebt sich die Frage, wie sich der Unterschied zwischen der Kohle einerseits, den Metallen andererseits erklären lässt. Drei Umstände lassen sich anführen, welche zur Erklärung herangezogen werden können.

I. Das Wärmeleitungsvermögen der Kohle ist viel geringer als dasjenige der Metalle; unter letzteren hat das Quecksilber das geringste Leitungsvermögen; aber selbst der niedrigste für Quecksilber angegebene Werth ist noch 37mal grösser als der höchste, welcher für Kohle gefunden wurde.<sup>1)</sup> Es werden deshalb die Kohlenelectroden einen kurzen Durchgang der Stromintensität durch Null mit einer höheren Temperatur überdauern. Bei stark glühenden Electroden aber findet selbst bei electromotorischen Kräften von wenigen Volt ein Stromdurchgang durch Gasstrecken statt<sup>2)</sup> und es ist nicht unmöglich, dass die hierbei auftretenden schwachen Ströme das Nachfolgen des Lichtbogens ermöglichen.

Zuchristian hebt die schlechte Wärmeleitung der Kohle als Grund für das den Metallen entgegengesetzte Verhalten der Kohle besonders hervor. Er stützt seine Ansicht durch Versuche mit Kohlenspitzen auf Metallstäben, wobei die Spannung an den Kohlen erheblich höher ist. Mit Messingspitzen auf Kohlenstäben erhielt er kein Resultat. Aber er betont auch, dass das gute Wärmeleitungsvermögen der Metalle nur *ein* Grund sei; einen anderen glaubt er in Phasenverschiebungen andeuten zu können; aber diese müssten sich doch beim Kohlenbogen ebenso hinderlich zeigen.

II. Während die Metalle bei der Verflüchtigung nur ihre eigenen Dämpfe entwickeln, liefert jede Kohle trotz aller Vorichtsmaassregeln beim Brennen im electrischen Bogen eine Reihe von Gasen, die möglicherweise längere Zeit als die leicht in den festen Zustand zurückkehrenden Metaldämpfe

1) Landolt u. Börnstein, *Phys.-chem. Tabellen* p. 371 f. 1894.

2) E. Becquerel, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) **39**, p. 355. 1853; E. Pringsheim, *Wied. Ann.* **55**, p. 507. 1895.



ein Leitungsvermögen besitzen.<sup>1)</sup> Wie hartnäckig diese Gasentwicklung andauert, war schon den älteren Beobachtern bekannt. So schreibt Grove<sup>2)</sup>: „Ich liess 8—9 Stunden hintereinander den Bogen zwischen gut ausgebrannter Holzkohle bestehen und dennoch bildete sich stets Gas. Dasselbe schien so lange entwickelt zu werden, als noch Kohle übrig war, sodass man hätte glauben mögen, diese würde in brennbares Gas verwandelt.“

III. Es ist bekannt, dass die Oxydation bei dem electrischen Lichtbogen eine grosse Rolle spielt. De la Rive<sup>3)</sup> sagt: „In der Luft und bei metallischen Electroden besteht der Absatz (auf der negativen Electrode) immer aus dem oxydirten Staub des Metalls der positiven Electrode.“ Er zeigt, dass dieser Umstand auch bei Platinelectroden eintritt, bei denen man die Oxydation am wenigsten vermuthen möchte. Auch im Vacuum, allerdings einem unvollkommenen, tritt diese Oxydation auf.<sup>4)</sup> Lässt man den Bogen zwischen Metall-electroden für kurze Zeit durch Auseinanderziehen der Electroden verlöschen, so erhält man sehr häufig bei erneutem Contact keinen Strom mehr — es hat sich eine dünne nichtleitende Oxydschicht gebildet; bei Eisen kann dieselbe sehr stark werden, es scheint unter Umständen die ganze halbkugelförmige geschmolzene Kuppe zu verschlacken. Nur bei Silber habe ich eine derartige Störung nie beobachtet. De la Rive erwähnt sie (l. c.) bei Platin und Kupfer. Bei der Kohle dagegen sind ähnliche Erscheinungen ausgeschlossen, da die Oxydationsproducte des Kohlenstoffs gasförmig sind.

Für die Störung des Weiterbrennens der Metalllichtbogen durch Oxydschichten spricht namentlich die Erfahrung mit den Aluminiumelectroden (vgl. oben). Das Oxyd, dessen Erstarrungspunkt sehr hoch liegen mag, hindert hier sehr bald auch ohne vorheriges Verlöschen des Bogens durch äussere Mittel den Stromübergang, nachdem vermuthlich durch das

1) Vgl. hierzu auch Zuchristian's Versuch p. 196, Anm. 1.

2) Grove, Pogg. Ann. 71. p. 220. 1847.

3) De la Rive, Pogg. Ann. 76. p. 270. 1849.

4) Versuche im vollständigen Vacuum oder einer reinen Wasserstoffatmosphäre sind schwierig auszuführen, doch bereite ich solche zur Zeit vor.

Entstehen des Oxyds oder einer niedrigeren Oxydationsstufe die Färbung des Lichtes verändert worden ist. Steht eine Kohlenelectrode einer solchen aus Aluminium gegenüber, so mag der weissglühende Kohlenstoff oder die aus der Kohlenelectrode entwickelte Gasatmosphäre die Oxydation verhindern.<sup>1)</sup> Auch die Erscheinung der grösseren Stromintensität, wenn einer kathodischen Kohle eine anodische Metallelectrode gegenübersteht, als bei umgekehrter Stromrichtung, mag hierdurch ihre Erklärung finden. Bekanntlich ist in der Atmosphäre die Anode heisser als die Kathode, und die höhere Temperatur verhindert vielleicht die Verdichtung des Oxyds.<sup>2)</sup>

Ob die erwähnten drei Umstände zur Erklärung der beschriebenen Erscheinungen ausreichen, bleibe dahingestellt; auch die Entscheidung, in welchem Verhältniss die einzelnen wirken, kann erst nach weiteren mannigfach abgeänderten Versuchen festgestellt werden.

Berlin, Phys. Inst. der Universität.

1) Vgl. auch hierzu Zuchristian's Versuch p. 196, Anm. 1.

2) Gelegentlich der Discussion des p. 186 citirten Vortrages bemerkte J. Wurts auf eine Anfrage, dass bei den „non-arcng metals“ wohl ein nichtleitender Metalloxyddampf das Fortbrennen des Bogens hindere.

### 13. *Ueber die Polarisationerscheinungen an dünnen Metallmembranen; von Leo Arons.*

---

Hr. Luggin hat kürzlich<sup>1)</sup> in diesen Annalen unter obigem Titel einen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er auf Grund eigener Versuche die von mir gegebene Erklärung gewisser Beobachtungen bezweifelt und eine scheinbar viel einfachere vorschlägt. Ich hatte als Grund dafür, dass an sehr dünnen Metallhäutchen, welche ein vom stromdurchflossenes Schwefelsäurevoltameter in zwei Abtheilungen scheiden, keine Polarisation beobachtet wird, angegeben, dass die entgegengesetzten Polarisationen an beiden Seiten des Häutchens sich ausgleichen. Auf eine gegenseitige Störung der beiderseitigen Polarisationen führte ich es ebenso zurück, dass bei dicker werdenden Platten bis zu einer gewissen Grenze die Polarisation unter dem bei dicken Blechen zu erwartenden und wirklich gemessenen Werth zurückbleibt. Hr. Luggin glaubt zeigen zu können, dass die Erscheinung sich viel einfacher erklären lasse, nämlich dadurch, dass der Strom gar nicht das Metall, sondern enge Canäle in demselben durchläuft, welche den Electrolyte enthalten.

Dagegen glaube ich nachweisen zu können, dass 1. meine Versuche<sup>2)</sup> eine derartige Deutung nicht zulassen; 2. dass die Versuche des Hrn. Luggin, soweit sie mir verständlich, nach meiner Deutung viel einfacher erklärt werden können, als nach seiner Annahme.

1. Als ich (l. c.) die 1,5 cm im Durchmesser haltende Öffnung der trennenden Glasplatte mit einem 0,1 mm dicken Platinblech bedeckte, welches eine centrale Durchbohrung von

---

1) Luggin. Wied. Ann. 56. p. 347. 1895.

2) Arons, Wied. Ann. 46. p. 168. 1892; Daniell, W.-A. 49. p. 281. 1898.

3 mm Durchmesser hatte, zeigte sich eine Vermehrung des Widerstandes in der Zersetzungszelle gegen einen Versuch mit freier Oeffnung von 5 Ohm. Nach der Rechnung des Hrn. Luggin, der (p. 351) einfach den hinzukommenden Widerstand aus Länge und Querschnitt des die Platte durchsetzenden Flüssigkeitscanals und dem specifischen Leitungsvermögen der Flüssigkeit herleitet, hätte sich in meinem Versuch (mit 5 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) nur eine Widerstandszunahme von ca. 0,2 Ohm finden dürfen. Berücksichtigt man dagegen den Ausbreitungswiderstand<sup>1)</sup> und zwar für beide Seiten der Platte, so ergibt sich ca. 5 Ohm. Die genaue Uebereinstimmung mit der Messung ist sicher zufällig, da die benutzte Formel aus einer Reihe von Gründen nicht den richtigen Werth darstellen dürfte und andererseits im Versuch der Strom zum Theil das Platin selbst durchströmte, wie die lebhafte Gasentwicklung bewies. Immerhin zeigt die zweifellose Uebereinstimmung in der Grössenordnung, dass die „Correction“ für den Ausbreitungswiderstand zur Anwendung kommen muss.

Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkte einen zweiten von mir angeführten Versuch, wonach ein einzelnes Goldblatt, welches die Oeffnung in der Glasplatte bedeckte, keine Aenderung der Stromintensität hervorbrachte, während vier solcher Goldblätter übereinandergelegt, sodass eine „anscheinend homogene Platte“ entstand, zur Aufrechterhaltung der ursprünglichen Stromintensität eine Verminderung des äusseren Widerstands von 0,25 Ohm erforderte. Ich nehme als Dicke des einzelnen Goldblättchen den von Daniell (l. c.) angegebenen Werth von 0,045 mm, also für die vierfache Platte 0,2. Soll die Widerstandszunahme von 0,25 Ohm nach Hrn. Luggin dadurch erklärt werden, dass ein enger Flüssigkeitscanal in der Platte vom Strom durchsetzt wird, so würde sich nach Hrn. Luggin's einfachem Ansatz für diesen ein Durchmesser von ca. 0,3 mm, ein Querschnitt von  $0,08 \text{ mm}^2$  berechnen, der über eine Anzahl von Oeffnungen vertheilt, selbst dem bewaffneten Auge nicht nothwendig sichtbar werden müsste.

Ganz anders, wenn wir den Ausbreitungswiderstand in Rechnung ziehen. Aus

1) Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Physik p. 253. 1892.

$$w = \frac{(l + 1,6 r) \cdot 10^{-3}}{r^2 \pi k},$$

worin er den Widerstand in Ohm,  $l$  und  $r$  Dicke des Häutchens und Radius des angenommenen Canals in Millimetern,  $k$  das specifische Leitungsvermögen bedeutet, folgt

$$r = \frac{0,8 + \sqrt{0,64 + l \pi k w \cdot 10^3}}{10^3 \pi k w}$$

und in unserem Falle

$$r = \text{ca. } 100 \text{ mm!}$$

Dieses Resultat ist absurd, da der Radius der ganzen vom Goldblatt bedeckten Oeffnung nur 7,5 mm beträgt. Freilich lässt sich ein anderes Ergebniss ableiten, wenn man statt eines Canals deren viele annimmt.

Die Länge jedes einzelnen ist bei der Widerstandsberechnung unter Berücksichtigung des Ausbreitungswiderstandes mit  $l + 1,6 \varrho$  anzusetzen, wenn  $\varrho$  den für alle Oeffnungen gleich angenommenen Radius jedes einzelnen bedeutet. Je kleiner  $\varrho$  mit der Zahl der Oeffnungen wird, desto weniger fällt der Ausbreitungswiderstand ins Gewicht ( $l$  bleibt constant); physikalisch erklärt sich dieser Umstand so, dass die Löcher gleichmässig über die ganze Fläche vertheilt werden müssen, wenn die austretenden Stromfäden jedes einzelnen sich frei ausbreiten sollen, wodurch schliesslich eine Vertheilung der Stromfäden wie bei freier Oeffnung erzielt wird. Nennen wir die Zahl der Löcher  $n$ , so ergibt sich für  $\varrho$  folgende Formel:

$$\varrho = \frac{0,8 + \sqrt{0,64 + l \pi k w \cdot 10^3 n}}{10^3 \pi k w n}.$$

Verschwand bei der Berechnung von  $r$  der zweite Summand unter dem Wurzelzeichen, so können wir ihn jetzt durch Vergrössern von  $n$  sogar gegen den ersten überwiegen lassen; wir erreichen eine Grenze, bei welcher der Ausbreitungswiderstand überhaupt nicht mehr ins Gewicht fällt. In der folgenden kleinen Tabelle sind für eine Reihe von  $n$  die Werthe von  $\varrho$  und die daraus abgeleiteten Flächen sämtlicher Oeffnungen enthalten.

$n$	$q$	$n q^2 \pi$
$10^3$	1	300
$10^4$	0,01	3
$10^6$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-2}$

Der Werth der Gesamtfläche für  $n = 10^6$  liegt schon sehr nahe demjenigen, welche bei Vernachlässigung des Ausbreitungswiderstandes berechnet wird. Freilich wird man auch nicht weit unterhalb desselben bleiben dürfen, wenn nicht schon das optische Verhalten die Durchlöcherung verrathen soll. Aber gegen die Theorie von der Million kleiner Löcher erheben sich schwere Bedenken. Wir können uns sehr gut vorstellen, dass die dünne Goldhaut an einer Reihe von Punkten durch irgendwelche Zufälle durchbohrt sei. Sind wir aber genöthigt eine so grosse Anzahl von höchst feinen gleichmässig vertheilten Oeffnungen vorauszusetzen, so müssen wir weiter schliessen, dass diese Durchlöcherung in der Natur des verwendeten Blattgoldes liegt. Nun ist aber die benutzte Platte durch Aufeinanderlegen von vier einzelnen Blättern hergestellt; wir müssen also eine gewaltig grössere Anzahl von Oeffnungen annehmen; wenn beim Aufeinanderlegen eine Million frei von einer Seite zur anderen durchgehender Canäle entstehen sollen; damit würde aber die Summe der Lochquerschnitte im einzelnen Goldblatt wieder absurde Werthe annehmen.

Dazu kommt als zweites die Frage: Wird der Strom ohne störende Nebenumstände durch die kleinen Oeffnungen hindurchgehen? F. Braun<sup>1)</sup> hat zwar „Electrostenolyse“ bei  $H_2SO_4$ -Lösungen nicht nachweisen können; aber er schreibt: „Auch Säurelösungen ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) etc. zeigen bei grossen Stromdichten Pulsiren des Spaltes und Gasabscheidung. Wenn ich auch für den Augenblick eine sichere Entscheidung noch nicht geben möchte, so sprechen mir doch viele Thatsachen für die Annahme, dass dies absorbirte Gase seien, welche in dem (vom Stromdurchgang erwärmten) Riss freigemacht werden.“

Ich habe, ähnlich wie Braun, einige Versuche mit Schwefelsäurelösung (5 Proc.) an dünnen durchbohrten Glimmerplatten

1) F. Braun, Wied. Ann. 42. p. 456. 1891.

angestellt. In einem grossen Glaskasten, 23 cm lang; 13,5 cm breit und 6 cm hoch mit der Lösung gefüllt, stand an einem Ende ein kleiner Glastrog (3 cm lang und 4,5 cm breit, dessen eine eben geschliffene Seite ein Loch von 1,5 cm hatte. Dieses Loch war durch eine sehr dünne Glimmerplatte geschlossen, welche ihrerseits von einem feinen Loch durchbohrt war. In dem kleineren Glastrog und am andern Ende des grossen Gefässes standen je eine platinirte Platinelectrode von 15 cm<sup>2</sup> Fläche.

Die erste Glimmerplatte war 0,003 mm dick<sup>1)</sup>; das mit einer feinen Nadel gestochene Loch war nicht kreisförmig; der unter dem Mikroskop gemessene Flächeninhalt konnte gleich demjenigen eines Kreises von 0,1 mm Radius gesetzt werden. Für die Rechnung habe ich einen Kreis von diesem Radius angenommen. Die ganze Zelle war in einen Stromkreis von 2 bez. 5 Acc., einem Galvanometer und einem regulirbaren Widerstand aufgenommen. Zur Widerstandsmessung wurde die gleiche Stromintensität hergestellt, wenn einmal das Loch in der Trogwand frei, das andere mal mit der Glimmerplatte bedeckt war.

Nach Hrn. Luggin's Rechnungsweise hätte bei Einschaltung der Glimmerplatte die Widerstandsvermehrung 5 Ohm betragen sollen; unter Berücksichtigung des Ausbreitungswiderstandes berechnet man 270 Ohm. Bei einer Stromintensität von 2,5 Milliampère fand ich in der oben angegebenen Weise 130, bei etwa 20 Milliamp. 100, bei etwa 80 Milliamp. 90 Ohm. Dass die gefundenen Werthen kleiner ausfallen als die berechneten hat verschiedene Gründe. Erstens ist von einer freien Ausbreitung nach der Richtung in den kleinen Trog hinein nicht die Rede, zweitens dürfte die Stromwärme das specifische Leitungsvermögen erheblich gebessert haben, wie schon aus den Messungen bei verschiedener Stromstärke hervorgeht. Lies ich die Stromstärke wachsen, so liess sich bei 97 Milliamp. ein periodisches Knacken von der Platte her vernehmen, das zu einem lauten Knattern geworden war, als die Stromstärke 490 Milliamp. erreichte; schon bei der Stromstärke von 97 Milliamp. entwickelten sich Gasbläschen, wobei

1) Die Dicke wurde optisch bestimmt.

der Strom auf 90 Milliamp. sank, um beim Entweichen der Gasbläschen wieder den Werth von 97 anzunehmen. Nach dem Durchgang des Stromes von 490 Milliamp., wobei dauernd Gasblasen ausgestossen wurden, ergab die Widerstandsmessung bei 40 Milliamp. 30 Ohm. Das Loch war nach der Richtung einer Spalte bedeutend erweitert.

Eine zweite Glimmerplatte war mittels einer Leydnerflaschenentladung durchschlagen und durch Spalten eine der inneren Schichten von 0,01 mm Dicke für den Versuch präparirt worden. Das ebenfalls nicht kreisförmige Loch wurde mit dem Zeichenapparat des Mikroskops dargestellt. Nachdem Ströme bis höchstens 30 Milliamp. hindurchgegangen waren, hatten sich die scharfen Ränder und Ecken des Loches wesentlich abgerundet. Schon bei 50 Milliamp. trat lautes Knacken bei Gasentwicklung ein; bei der Stromstärke von 140 Milliamp. war das Knacken so stark, dass man ein völliges Zersplittern des Glimmers hätte erwarten sollen; der Flächeninhalt der Oeffnung war nach meiner Zeichnung etwa auf das achtfache des ursprünglichen gestiegen.

Nach diesen Versuchen vermuthete ich, dass die Ströme, die nach Hrn. Luggin's Annahme bei meinen Experimenten durch die kleinen Löcher der Goldplatten hätten gehen müssen, dieselbe zerrissen hätten.

2. Aber auch die Versuchsergebnisse des Hrn. Luggin weisen meines Erachtens darauf hin, dass der Strom nicht durch Kanäle im Metall floss, sondern dass Polarisationen auftraten, die sich bis zu einer gewissen Stromstärke gegenseitig an der Ausbildung hinderten, oberhalb derselben aber ihren vollen Werth erreichten. Zu dieser Anschauung gelangt man bei etwas anderer Schreibweise der Luggin'schen Tabellen ohne weiteres. Die beiden folgenden Tabellen I und II enthalten die Versuchsergebnisse des Hrn. Luggin, wie er sie in den Tabellen 1 und 2 p. 349 und 350 seiner Arbeit niedergelagt hat. Die erste Spalte gibt die Nummer der Beobachtung, die dritte die Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeitsschichten auf der einen und der andern Seite des Goldblättchen in Volt — Hr. Luggin gibt statt dessen die Differenzen zwischen dem Plättchen und den beiden Flüssigkeitsschichten, was die Anschaulichkeit beeinträchtigt — die letzte



den hieraus berechneten „scheinbaren Widerstand der Membran“ in Ohm — die eingeklammerten Zahlen hat Hr. Luggin nicht hingeschrieben, wodurch ihm wiederum die Erkenntniss des Vorganges erschwert wurde.

Tabelle I.

Nr.	Stromdichte	Spannung	Scheinbarer Widerstand der Membran
1	0	0	—
2	0,1007	0,078	774
3	0,191	0,145	762
4	0,358	0,271	762
5	0,642	0,501	780
6	0,648	2,588	4020

Schon hier fällt uns die colossale Vermehrung des „scheinbaren Widerstandes unter Nr. 7 auf; die Erscheinung erklärt sich meines Erachtens einfach, wenn man annimmt, dass bei der Stromdichte, welche der Intensität 0,6—0,7 Milliamp. entspricht, die Doppelschichten der Polarisation sich plötzlich herstellen, ohne sich weiter gegenseitig zu beeinflussen. Diese Anschauung wird durch die Tab. II fast zur Evidenz erhoben.

Tabelle II.

Nr.	Stromdichte	Spannung	Scheinbarer Widerstand
7	0	0	—
8	0,359	0,256	796
9	0,428	0,344	806
10	0,752	0,606	805
11	1,66	2,60	[1565]
12	3,55	2,63	[793]
13	5,20	2,68	[515]
14	8,57	2,71	[316]
15	15,99	2,74	[171]
16 <sup>1)</sup>	22,00	2,58	[117]

Der Widerstand macht hier — die Versuche wurden mit der gleichen Zelle einen Tag später als diejenigen der Tab. I angestellt — bei Nr. 11 einen Sprung nach oben, freilich nicht ganz so energisch, wie bei Nr. 6 der Tab. I; bei den folgenden Nummern nimmt er dann in tüchtigen Sprüngen ab, bis er bei Nr. 15 nur noch  $\frac{2}{9}$  seines anfangs behaupteten Werthes besitzt. Hr. Luggin gibt für diese auffallende Be-

1) Nach Versuch Nr. 15 „änderte die Erscheinung ihren Charakter...“ „offenbar wurde das Goldblatt sehr rasch oxydirt.“ Luggin l. c. p. 350.

weglichkeit des Widerstandes keine Erklärung; vermuthlich hat er sie nicht bemerkt, da er die Widerstandswerthe nur bis Nr. 10 berechnet hat.

Sehr einfache Verhältnisse dagegen zeigt die Spalte 3 unserer Tab. II; auch hier steigt die Potentialdifferenz erst langsam, bis sie oberhalb der Stromdichte, welche der Intensität 0,75 Milliamp. entspricht, plötzlich in diejenige überschlägt, welche der vollen Ausbildung der Doppelschichten entspricht; das weitere äusserst langsame Anwachsen mit der Stromdichte steht völlig mit den sonstigen Erfahrungen über die Polarisationerscheinungen in Einklang. Der Umstand, dass in der zweiten Versuchsreihe die Grenzen der Stromdichte, für welche die Polarisation ihren Normalwerth erzielt, etwas höher liegt als in der ersteren, ist bei der Plötzlichkeit des Vorganges, der durch irgend welche Zufälligkeiten ausgelöst werden mag, nicht verwunderlich. Ich glaube deshalb schliessen zu dürfen, dass die Auffassung des Hrn. Luggin sowohl von meinen als seinen Versuchen eine irrige ist und dass die von mir angewendete Betrachtungsweise unsere beiderseitigen Versuchsergebnisse befriedigend erklärt.

Berlin, Physik. Inst. d. Universität.



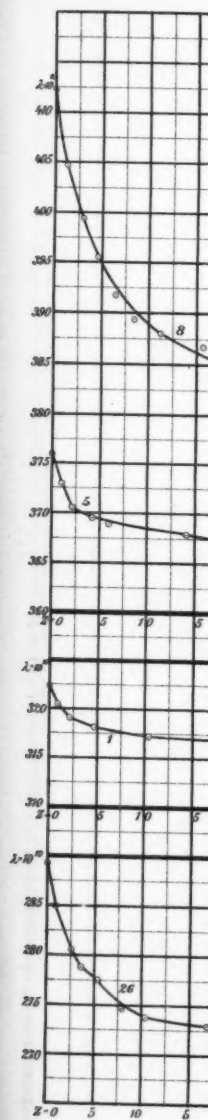


Fig. 1.

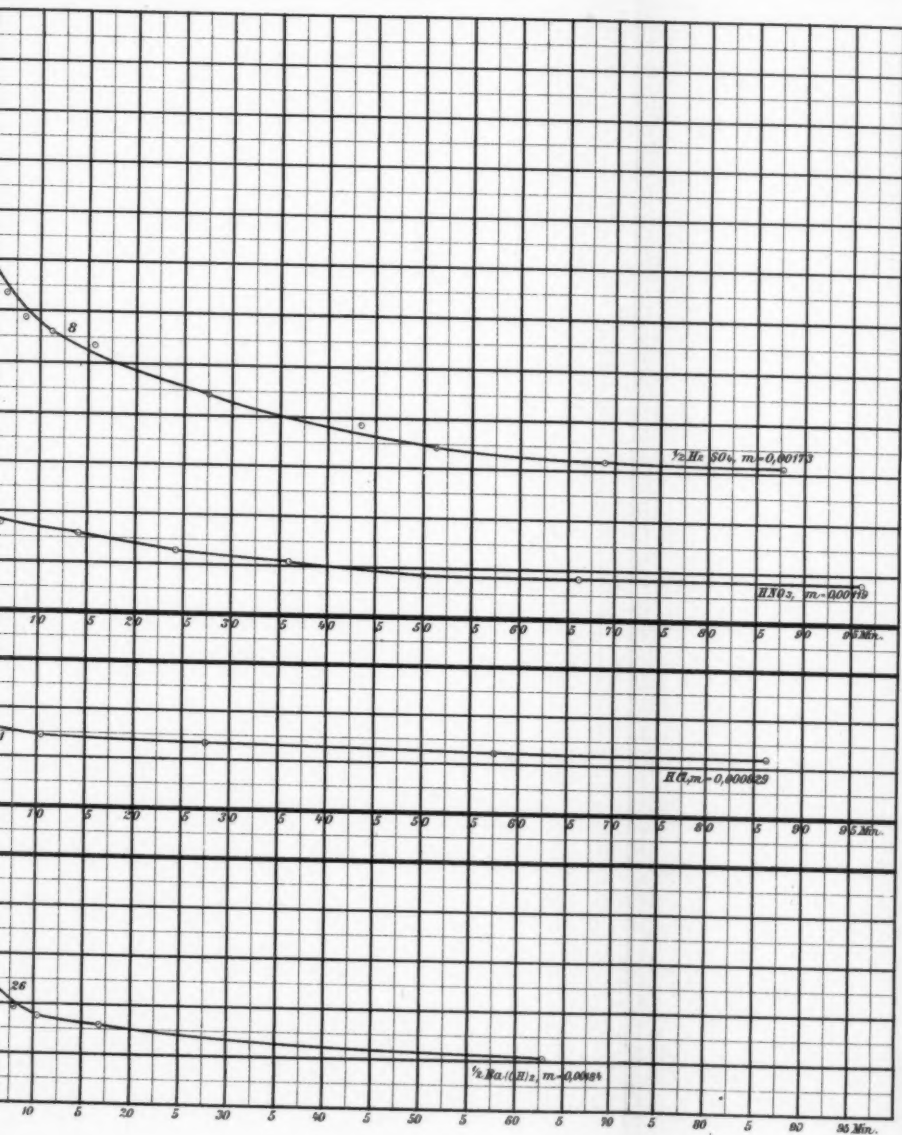
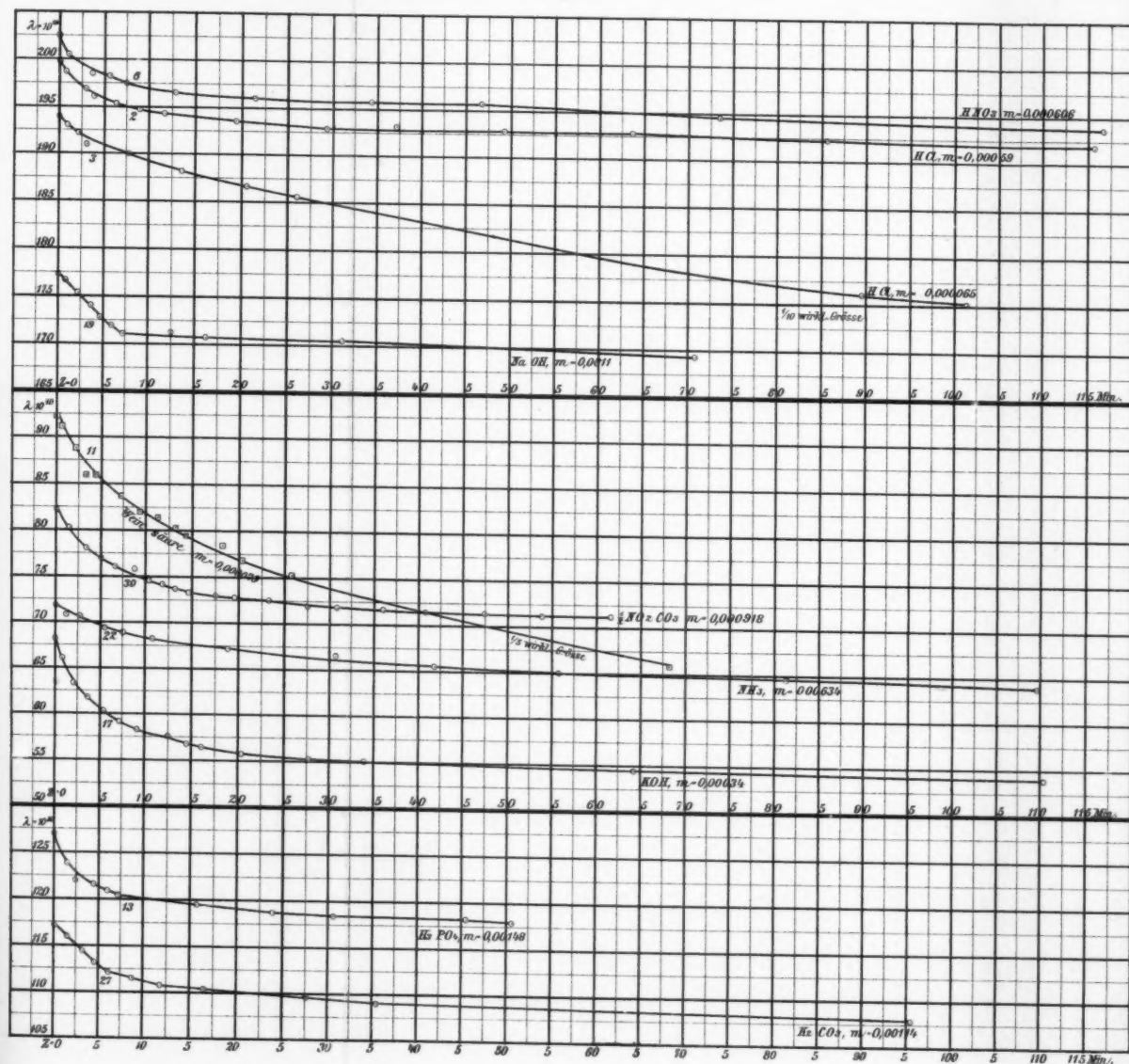


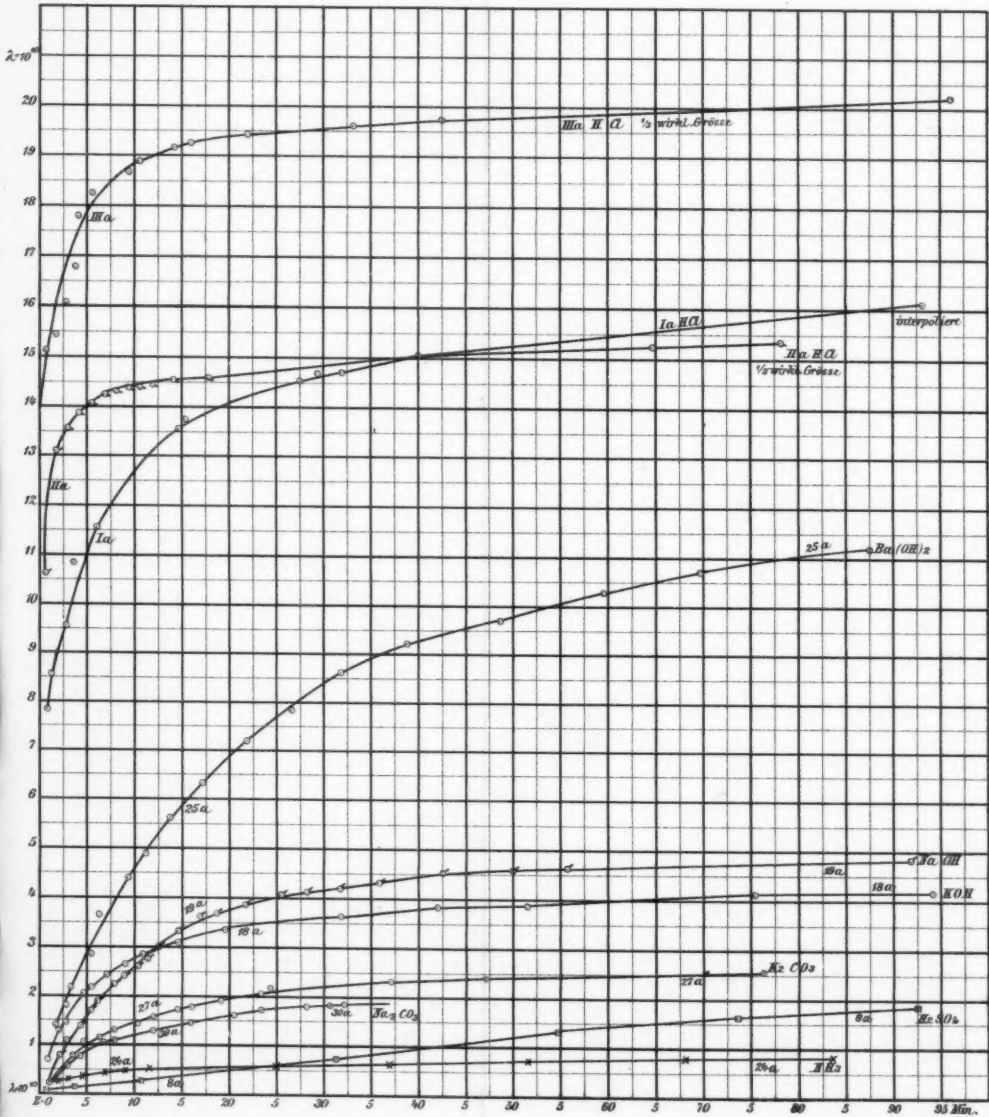
Fig. 2.



Kellner. Fig. 1-3.

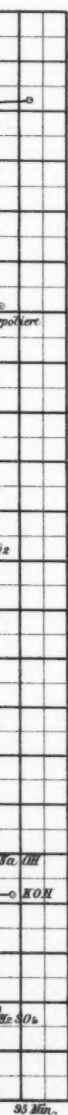


Fig. 3.





Taf. I.



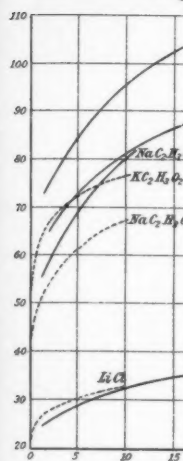


Fig.

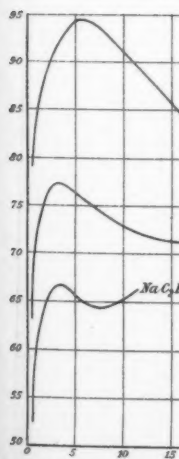


Fig. 1

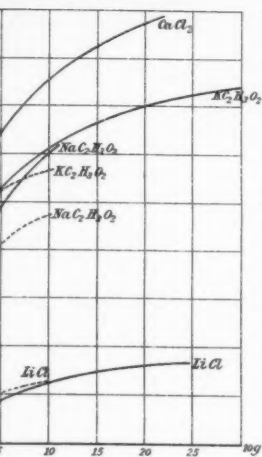


Fig. 2.

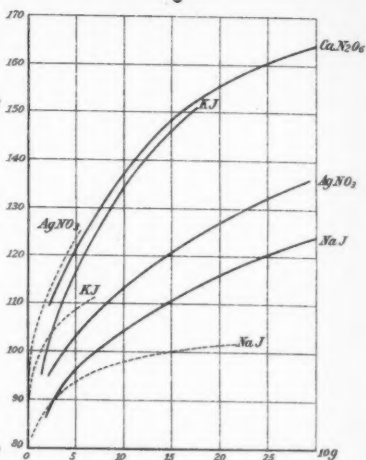


Fig. 3.

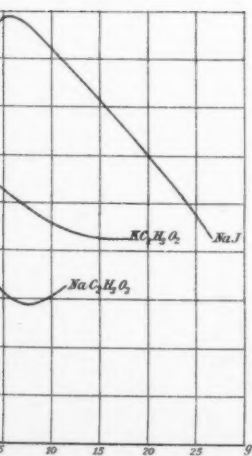
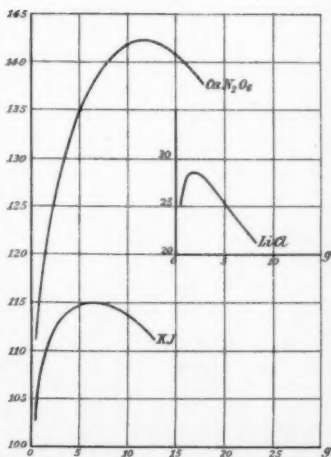
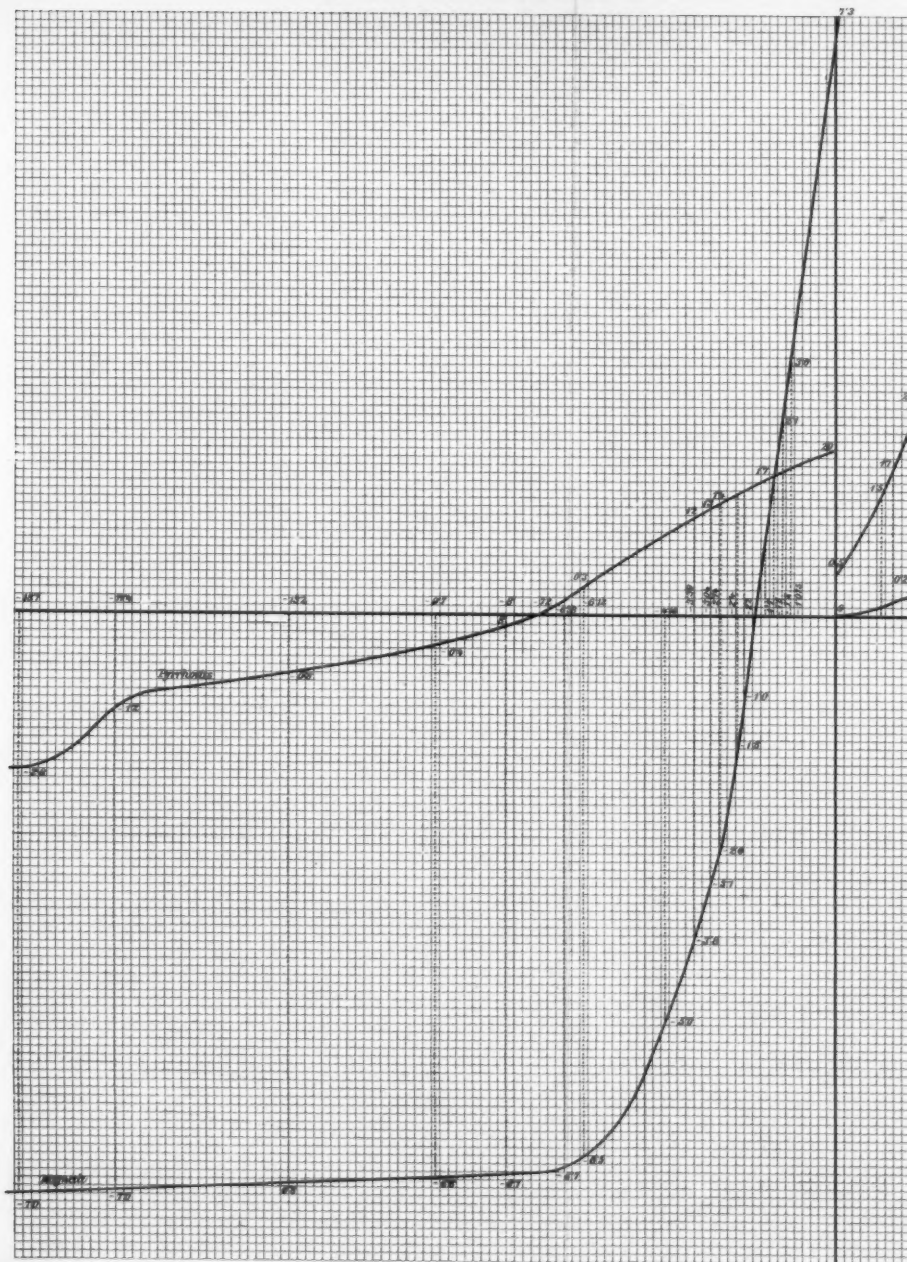


Fig. 4.



*Entmagnetisierungs-Curven  
des Pyrrhotits und Magnetits.*

Fig. 5.



Woelfer Fig. 1-4. Anton Abt Fig. 5.

Fig. 5.

Magnetische Curven  
des Pyrrhotits und Magnetits.

Taf. II.

